MAG

SLUB
Wir führen Wissen.

gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft

Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Hofrat Dr. **Josef Maria Eder**
Professor an der technischen Hochschule in Wien

Zweiter Band, erster Teil

Dritte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage

Halle (Saale)
Verlag von Wilhelm Knapp
1927.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

Wiss.-photogr. Institut
der Techn. Hochschule
DRESDEN A 24, George-Bähr-Str. 1

Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren

von

Dr. Lüppo-Cramer, Hinricus

Sächsische Landesbibliothek
Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
1 . MAI 2000
Standort: 05

Mit 126 Abbildungen

Dritte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage

A 9 A 12 1

Wiss.-photogr. Institut
d. S. Techn. Hochschule
DRESDEN-A. 24, George-Bähr-Str. 1

Halle (Saale)
Verlag von Wilhelm Knapp
1927.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

zell1 m001 HAQ PM2/ R2017 8 21396

544855 14
Sächsische Landesbibliothek -
Staats- und Universitätsbibliothek Dresden
12 MAI 2000
D-006-3
Standort: 05, GPH
001-002
AP 93400 E22-2.1.(3)

Copyright by Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

2000.8.016870.001

VORWORT.

Die Grundlagen der photographischen Negativverfahren haben seit der letzten Auflage dieses Handbuches eine so weitgehende Umgestaltung und Vertiefung erfahren, daß es notwendig war, den Band ganz neu zu schreiben.

Als J. M. Eder mit der ehrenvollen Aufforderung an mich herantrat, diese Arbeit zu übernehmen, trug ich Bedenken verschiedener Art. Das Gebiet ist so außerordentlich verzweigt und die Literatur so sehr zerstreut, daß eine Berücksichtigung aller neuen Fortschritte bei gleichzeitiger Würdigung des bewährten alten schon fast die Übersicht eines Eder erfordert.

Ein weiteres Bedenken gegen die Übernahme der Arbeit erblickte ich in meiner vielleicht etwas subjektiven Art, die photographischen Probleme aus einer bestimmten Perspektive, nämlich in der Hauptsache von kolloidchemischen Gesichtspunkten aus zu betrachten, die in den früheren Auflagen dieses Handbuches noch keine erhebliche Rolle spielten.

J. M. Eder ließ indessen meine Bedenken nicht gelten, und ich habe schließlich versucht, den Fehler einer allzu stark betonten persönlichen Einstellung meinerseits nach Eders Ratschlägen gelegentlich zu mildern, andererseits meine eigene Arbeit durch Beiträge verschiedener Mitarbeiter so zu ergänzen, daß man den Überblick über das Gebiet von verschiedenen Punkten aus gewinnen kann.

Für wertvolle Beiträge schulde ich meinen Dank folgenden Forschern:

Prof. Dr. K. Fajans-München, Dr. S. E. Sheppard und A. P. H. Trivelli-Rochester N. Y., Prof. Dr. J. Eggert und Regierungsrat Dr. W. Noddack-Berlin, Prof. Dr. Fr. Weigert-Leipzig, Prof. Dr. P. P. Koch-Hamburg, Prof. Dr. The Svedberg-Upsala, Prof. Dr. G. Kögel-Karlsruhe.

Zu ganz besonderem Danke verpflichtet bin ich aber dem Herausgeber des Gesamtwerkes, Herrn Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder-Wien, vor allem für die Anregung zur Abfassung des Buches, nicht minder aber für seine jederzeit tatkräftige Mitarbeit.

Zur Begründung der Tatsache, daß allein der Band „Grundlagen der photographischen Negativverfahren" einen so großen Umfang erreichte, sei noch folgendes bemerkt. Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei den verschiedenen Verfahren, der Daguerreotypie, den Kollodiumverfahren und dem Bromsilbergelatineprozeß bis in die Positivverfahren, sind so weitgehend miteinander verwoben, daß es unzweckmäßig erschien, deren Grundlagen, wie in früheren Auflagen dieses Handbuches, streng gesondert zu besprechen. Es würde ein solcher Plan auch eine mehrfache, wenigstens teilweise Wiederholung zahlreicher Abschnitte in andern Bänden erfordert haben, was bei der nun befolgten Stoffeinteilung wegfällt. Sodann sollte dieser Band auch nicht nur rein theoretisch sein, sondern auch die wichtigsten phototechnischen Grundlagen in ihren Hauptpunkten berühren, so daß das vorliegende Buch eine Übersicht über das Gesamtgebiet der photographischen Negativprozesse liefert. Es steht somit in engster Beziehung auch zur angewandten Photographie, die in ihren mehr praktisch gerichteten Teilen in den andern Bänden dieses ausführlichen Handbuches der Photographie zur Erörterung kommt.

Besonderer Wert wurde, wie in andern Bänden dieses Handbuches, auf die Herstellung eines sehr ausführlichen Sachregisters gelegt. Herrn Kustos Ed. Kuchinka in Wien, der sich dieser mühevollen Arbeit unterzogen hat, sei hierfür der beste Dank ausgesprochen.

Schweinfurt, im Juli 1926.

Lüppo-Cramer.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Vorwort	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Erstes Kapitel.	
Das Halogensilber in seinen verschiedenen Formen	1
Das Bromsilber und seine Reifung	1
Nitrate bei der Reifung	62
Nachreifung	64
Reifung des Jodsilbers	67
Eine „Reifung" des Silberzitrates	69
Reifungskristallisation des Rhodansilbers	69
Zweites Kapitel.	
Lichtreifungen	71
Drittes Kapitel.	
Peptisation der Silberhaloide	87
Ausflockung von Gelatineemulsionen durch Gummi arabicum	94
Vegetationen und Niederschlagsmembranen aus Halogensilber	96
Beobachtungen an Silberhaloid-Gelen	100
Viertes Kapitel.	
Die photographische Schicht als Ganzes	103
Plattenoberfläche und Korn	103
Gradation, Auflösungsvermögen und Feinkornplatten	105
Gradation und Schichtdicke der Platten	111
Über den Gehalt photographischer Platten des Handels an Halogensilber	118
Struktur und Zusammensetzung von Bromsilbergelatineplatten, Films und Entwicklungspapieren	120
Fünftes Kapitel.	
Von der Haltbarkeit der photographischen Platten	126
Sechstes Kapitel.	
Das latente Bild	130
Über die Natur des latenten Lichtbildes. Von J. M. Eder	130
Die Photohaloide und das latente Lichtbild als Adsorptionsverbindungen.	163
Photobromidbildung durch Reifung	180
Photobromidbildung durch Koagulation mittelst Farbstoffen	180
Über kristallisierte Photohaloide	181
Zur Photochemie der Photohaloide und Theorie der Poitevinschen Photochromie	183

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Seite
Auffassung der Farbenanpassung der Photohaloide von Fr. Weigert . . . 198
Entwicklung von Photobromid 209
Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes 211
Zur Anwendung der Quantentheorie auf die Photographie von J. Eggert und W. Noddack 243
Über die Anwendung des Einstein schen photochemischen Äquivalentgesetzes auf photographische Probleme von Fr. Weigert 247
Rotsensibilisierung durch Alkalien 249
Die „Entwicklung" mit Ammoniak 252
Über die Ammoniak-„Entwicklung" von Bromsilbernegativen von A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard 268
Ammoniak-„Entwicklung" des Röntgenstrahlenbildes 270
Entwicklung des latenten Druckbildes durch Ammoniak 274
Photographie eines Hauchbildes 275
Über Topographie des latenten Bildes und Keimkatalyse 278
Untersuchungen von The Svedberg über die Belichtungszentren im Zusammenhange mit der Lichtempfindlichkeit 292
Neue röntgenographische Untersuchungen über den photographischen Prozeß von P. P. Koch 307
Direkt sichtbare Belichtungskeime im Bromsilber 311
Die Becquerelschen Phänomene 315
Eine Orthochromasie ohne Farbstoff 323
Der Becquerel-Effekt beim Nachkopieren unter der Gelbscheibe 326
Das Becquerelsche Phänomen der „Schutzwirkung" 327

Siebentes Kapitel.

Über den latenten Schleier 330

Achtes Kapitel.

Das Silber in der Photographie 352
Peptisation des Negativsilbers 361
Über die innere Struktur des Negativsilbers 363
Das Silber als Farbstoff 365

Neuntes Kapitel.

Die Grundlagen des Entwicklungsvorganges 369
Über die Veränderung der Kornform des Bromsilbers bei der Reduktion und die Nährkörnertheorie der Entwicklung 382
Topographische Verhältnisse bei der Entwicklung 391
Unterschiede in der Entwicklung von Halogensilberschichten verschiedener Korngröße 401
Entwicklungs-Paradoxien 408
Strukturbildung auf Negativen durch Entwickler-Oxydationsprodukte 410

Zehntes Kapitel.

Die Rolle der photographischen Schutzkolloide 420
Über die Rolle der Gelatine in den photographischen Schichten 420
Der Gelatinegehalt des Kornes der Halogensilberemulsionen und dessen Bedeutung für die Theorie der Reifung 434
Über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der Gelatine 437
Adsorptionsverbindungen der Gelatine mit sauren Agenzien 467
Beiträge zur Kenntnis der photographischen Bindemittel von K. Schaum 470
Photographische Gelatine. Von Dr. S. E. Sheppard 471

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Seite
Die photographischen Sensibilisatoren der Gelatine. Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz . . . 483
Adsorptionswirkungen der Gelatine . . . 488
Die bakterizide Wirkung der Silbersalze auf die Gelatine . . . 493
Über die kolloidchemischen Verhältnisse in den Kollodiumschichten . . . 495
Über Kollodium-Trockenplatten . . . 513
Weiteres über Bromsilber-Kollodium . . . 523

Elftes Kapitel.

Die Keimbloßlegung . . . 526
Die Beschleunigung der Entwicklung durch Haloidsalze . . . 526
Keimbloßlegung und Lainer-Effekt . . . 533
Die Anfärbbarkeit der Silberhaloide als Maßstab ihres inneren Dispersitätsgrades 539
Die Beschleunigung der Entwicklungskeim-Bildung im Bromsilber durch Jodid 546

Zwölftes Kapitel.

Chlor-, Brom- und Jodsilber . . . 561

Dreizehntes Kapitel.

Die Eigenart des Jodsilberbildes . . . 567
Über die Ausbleichbilder auf Jodsilber . . . 572
Neuere Untersuchungen über Jodsilberemulsionen . . . 580

Vierzehntes Kapitel.

Die Umkehrungserscheinungen . . . 585
Die gewöhnliche Solarisation . . . 585
Zur Solarisation der photographischen Platte von J. M. Eder . . . 585
Der Herschel-Effekt . . . 607
Der Clayden-Effekt . . . 608
Überexposition und Halogenabsorptionsmittel . . . 614
Zur Erklärung der Solarisation und des Abklingens der Lichtwirkungen . . . 616
Das Zurückgehen des latenten Bildes . . . 619
Die Umkehrung des entwickelten Bildes . . . 621
Die Bildumkehrung auf mit Bichromat imprägnierten Platten . . . 630

Fünfzehntes Kapitel.

Die photochemische Zersetzung des Brom- und Chlorsilbers vom Standpunkte des Atombaus und der Kristallstruktur. Von K. Fajans . . . 633
Allgemeines über den Bau der Atome und der Kristalle . . . 635
1. Atomkerne und negative Elektronen . . . 635
2. Isotope Atomarten . . . 637
3. Struktur der Elektronenhülle . . . 638
4. Bau der Moleküle und Kristalle salzartiger Verbindungen . . . 641
Adsorption von Ionen an Silberhalogeniden . . . 643
Allgemeines über den Mechanismus der Einwirkung des Lichtes auf Halogensilber . . . 647
1. Quantentheorie der Absorption und Emission des Lichtes. Lichtelektrischer Effekt . . . 647
2. Natur des Primärvorganges bei der photochemischen Zersetzung von Halogensilber . . . 650
Über Deformation der Elektronenbahnen . . . 654
1. Allgemeines . . . 654
2. Einfluß der Struktur des Kations . . . 657

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Seite
3. Übergänge zwischen der Ionenbindung und der nichtpolaren Bindungsart 660
4. Bedeutung für den photographischen Primärvorgang 662
Beeinflussung der spektralen Empfindlichkeit von Brom- und Chlorsilber durch adsorbierte Stoffe 664
1. Elektrisch neutrales Bromsilber und Silberkörper des AgBr 666
2. Bromkörper 668
3. Silberkörper und Chlorkörper des AgCl 669
4. Einfluß von Hydroxylionen und anderen Anionen 670
5. Einfluß von Thalloionen 671
6. Einfluß von Silberkeimen 672
7. Theoretische Schlußfolgerungen 672

Sechzehntes Kapitel.

Die Anfärbung der Silberhaloide (Sensibilisierung und Desensibilisierung) 678
Anomale Desensibilisierung 696
Zur optischen Sensibilisierung der Jodsilberausbleichschichten 699
Herschel-Effekt und Desensibilisierung. 710
Solarisation und Desensibilisierung 719
Die Hydrierungstheorie der Sensibilisierung und der Desensibilisierung. Von G. Kögel 726

Siebzehntes Kapitel.

Das Silberhaloidkorn und die Größen-Frequenzverteilung der Bromsilberkörner photographischer Emulsionen. Von S. E. Sheppard und A. P. H. Trivelli. 735
Kristallinischer Charakter des Bromsilbers 735
Wachstum und Bromsilberkristallform 740
Kristallform und Gittertheorie 741
Korngröße und Verteilung 746
Korngröße und Dispersität 747
Die mikrographische Analyse 747
Experimentelles 748
Röntgenspektrographie der Silberhaloide 760
Heterogenität der Kornzusammensetzung und der Korngrößenverteilung . . . 766
Die spezifische Bedeutung und die Eindeutigkeit der Größenfrequenz-Kurven 767
Sedimentations-Analyse 770
Sachregister 774
Namenregister. 808

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ERSTES KAPITEL.

DAS HALOGENSILBER IN SEINEN VERSCHIEDENEN FORMEN.

Das Bromsilber und seine Reifung.

Das Bromsilber besitzt in der außerordentlich fein verteilten Form der sogenannten kornlosen Schichten für das Lippmannsche Interferenzfarbenverfahren nur etwa den hunderttausendsten Teil der Lichtempfindlichkeit, die wir von unsern gewöhnlichen Negativplatten her kennen und als selbstverständlich voraussetzen. Zwischen diesen Extremen sind alle Übergänge in der Empfindlichkeit nicht nur möglich, sondern auch praktisch erreichbar. Man kann also nicht ohne weiteres sagen, das Bromsilber als solches, d. h. als chemischer Körper, sei eine besonders lichtempfindliche Substanz, sondern es kommt hier alles auf seinen physikalisch-chemischen Zustand an. Die Bedeutung des Jodsilbergehalts bei den hochempfindlichen Emulsionen sei hier vorläufig außer acht gelassen.

Nun ist die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers und der andern Silberhaloide zweifellos zu einem Teile von der Größe des Einzelteilchens in der Schicht abhängig und es wurde schon früh beobachtet, daß man durch Kochen und Zusatz von Ammoniak sowohl das Korn vergrößern als auch die Empfindlichkeit steigern kann. Diesen Prozeß, der allerdings mehrere Komponenten hat, nennt man den Reifungsprozeß.

Man gewinnt den Einblick in diese Vorgänge am besten, wenn man von den am feinsten verteilten Formen des Halogensilbers ausgeht [1]).

1) Es muß hier bemerkt werden, daß das volle Verständnis dieser und zahlreicher anderer photographischer Vorgänge die Kenntnis der Grundlagen der modernen Kolloidchemie voraussetzt. Von den zahlreichen Werken auf diesem Gebiete empfehle ich besonders den vor kurzem in fünfter Auflage erschienenen ersten Band von R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1925, Verlag von Otto Spamer, ferner die im Verlage von Th. Steinkopff (Dresden) erschienenen Werke mannigfacher Richtung.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Bindemittelfreies, sehr feinkörniges Chlorsilber scheint schon Herschel in Händen gehabt zu haben[1]), der aus sehr verdünnten Lösungen unter besonderen Vorsichtsmaßregeln eine Chlorsilbermilch herstellte, die er sich langsam auf Glas absetzen ließ[2]). Herschel zeigte an solchen Chlorsilberschichten den Einfluß überschüssigen Silbernitrates auf die Lichtempfindlichkeit. Victor Schumann[3]) benutzte bindemittelfreies Bromsilber bei seinen Versuchen zur Herstellung ultraviolettempfindlicher Platten. Auch er arbeitet in sehr verdünnten Lösungen und benutzt für seine Platten denjenigen Teil des Hydrosols, der sich als Sediment nach einiger Zeit absetzt. Für die Herstellung eines photographisch überhaupt brauchbaren bindemittelfreien Bromsilbers scheint die auf dem Wege über das Hydrosol die einzige einigermaßen befriedigende zu sein. Auch Herm. Weiß[4]), der eineinhalb Jahre lang mit bindemittelfreien Platten arbeitete, klagt, daß er z. B. im Sommer überhaupt keine brauchbaren Platten durch direkte Ausfällung erhielt und daß ganz besondere Sorgfalt notwendig ist, um entwickelbares bindemittelfreies Bromsilber zu erhalten.

Eingehende Studien über die kolloiden Silberhaloide vom rein kolloidchemischen Standpunkte und ohne Berücksichtigung der photographischen Verwendbarkeit hat A. Lottermoser[5]) angestellt.

Als Gelatineemulsion ist besonders das kolloide Bromsilber mehrfach hergestellt worden und namentlich in Form der „kornlosen“ Emulsion für das Lippmannsche Interferenzfarbenverfahren auch zu einer gewissen praktischen Bedeutung gelangt. Hardwich[6]) gab schon 1860 an, daß Gelatine die Ausfällung von Halogensilber verhindere. Gaedicke[7]), ferner E. Valenta und

---

1) Rob. Hunt, Researches on Light (London 1854), S. 66.

2) Edm. Becquerel (Zenker, Lehrb. d. Photochromie, Neuaufl., Braunschweig 1900, S. 55) hat auch bereits die Reifung von bindemittelfreiem Chlorsilber, sowie auch von dem Jodsilber der Daguerreotypplatte durch Einstellen in warmes Wasser gekannt. Auch die von Becquerel entdeckte Wirkung des Erhitzens auf die violette „Silberchlorür“-Schicht, wobei die Farbe in ein helles Rot überging, (Zenker a. a. O., S. 125) ist von Interesse.

3) Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl. 102, Abt. 2 a (Okt. 1893), S. 994.

4) Zeitschr. f physikal. Chem. Bd. 54, (1906) S. 322.

5) Journ. f. prakt. Chem. N. F. 56 (1897) S. 241; ferner auch 71 (1905) S. 296.

6) Eders Handb. 1890, III, S. 32.

7) Eders Jahrb. f. 1894, S. 388.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Lumière[1]) haben später ausführliche Angaben über die Herstellung von kolloider Bromsilbergelatine gemacht. Über Bildung von Halogensilber in Gallerten schrieb Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1906, S. 485.

Gaedicke[2]) hatte aus einigen Versuchen geschlossen, daß das in konzentrierten Gelatinelösungen gebildete, nur opalisierende Bromsilber sich nicht vollständig bilde, sondern daß sich zum Teil freies Silbernitrat neben Bromsalz in der Mischung befinde. Cohen[3]) wies aber durch einen Leitfähigkeitsversuch nach, daß doch sofort eine vollständige Umsetzung eintritt und daß die Gelatine nur eine scheinbare Verzögerung des Ausfällens bewirke. Denselben Einfluß der Gelatine wies Lobry de Bruyn[4]) bei zahlreichen andern amorphen Körpern, wie z. B. Jodblei und Silberchromat nach und er erklärte schon die beim Reifen photographischer Schichten mit der Vergrößerung des Kornes eintretende Erhöhung der Empfindlichkeit durch die Erhöhung der Lichtabsorption.

Lippmann-Emulsionen sind außerordentlich gut geeignet, um die beim photographischen Reifungsvorgange stattfindende Kornvergrößerung ohne besondere optische Hilfsmittel zu studieren. Eine geeignete kornlose Emulsion erhält man durch rasches Zusammenmischen von je 300 ccm 10%iger Gelatinelösung, deren eine 4,5 g Bromkalium enthält, in welche die andere mit 6 g Silbernitrat (beide Lösungen bei 35°) hineingegeben wird. Wenn man nur Reifungsversuche mit diesen Emulsionen anstellen will, so kann man sie unbedenklich im vollen Tageslichte bereiten. Ein Auswaschen der Emulsion ist für diese Versuche auch nicht erforderlich.

Innerhalb dieser Gelatineemulsion ist nun das Bromsilber gegen die Teilchenvergrößerung und die Ausflockung durch Salze und Säuren so gut wie vollständig geschützt, dagegen üben Bromsilberlösungsmittel, wie Bromsalze und besonders Ammoniak eine rasche starke Wirkung aus. Fügt man zu Proben der kornlosen Emulsion etwas Ammoniak und erwärmt kurze Zeit bis zum Kochen, so wird die ursprünglich klare und durchsichtige Emulsion bald undurchsichtig weiß und man erkennt bald schon ohne Vergrößerungs-

1) Eders Jahrb. f. 1894, S. 450; Valenta, Photogr. in natürl. Farben, Halle 1894, S. 48.

2) Nach Eders Jahrb. f. 1895, S. 103.

3) Ebenda.

4) Referiert im Archiv f. wiss. Photogr. Bd. II, S. 238; auch Eders Jahrb. f. 1901, S. 596.

mittel, daß ein relativ großes „Korn“ entstanden ist. Da nach einem bekannten physikochemischen Prinzip von Wi. Ostwald kleinere Teilchen eine größere Löslichkeit besitzen als größere, so werden die kleineren in der ursprünglichen Emulsion vorhandenen Teilchen von dem Ammoniak zuerst gelöst und in der so gebildeten gegen größere Teilchen übersättigten Lösung ist für die größeren Partikelchen Gelegenheit zum weiteren Wachstum gegeben. Dieser Teilchenvergrößerungsprozeß stellt eine der Komponenten des sogenannten Reifungsprozesses der photographischen Emulsionen dar. Er wurde zuerst vom Verfasser[1]) an Lippmann-Emulsionen studiert und von R. Ed. Liesegang[2]) als Ostwald-Reifung bezeichnet. Wie groß die Löslichkeitsunterschiede bei Körpern verschiedener Dispersität sein können, geht aus einem alten Versuche von G. Stas hervor, der die Löslichkeit von flockigem Chlorsilber über hundertfach größer fand als die Löslichkeit des körnigen Präparates[3]).

Um die interessante Wirkung des Reifungsprozesses zu verfolgen, kann man auch fertige Trockenplatten über Ammoniakdampf „räuchern“, wobei sich infolge der langsameren Wirkung die Einzelheiten besonders gründlich verfolgen lassen. Man gießt in sogenannte Petrischalen soviel konzentriertes Ammoniak (spez. Gew. 0,91), daß die Schalen bis fast zum Rande gefüllt sind. Auf diese legt man dann (in der Dunkelkammer) eine Trockenplatte, am besten eine feinkörnige Diapositivplatte und kann dann im Verlaufe von einigen Stunden beobachten, wie sich die Struktur des Bromsilbers verändert, bis schließlich ein ganz grobes Korn gebildet wird[4]). Schon J. M. Eder beschreibt[5]) eine solche Beobachtung folgendermaßen:

„Feuchte Bromsilbergelatineplatten, welche man unter einer geschlossenen Glasglocke Ammoniakdämpfen aussetzt, werden empfindlicher und grobkörniger, und mit der Zeit bildet sich eine netzartige teilweise transparente Ausscheidung von grobkörnigem Bromsilber, welche wie Eisblumen am Fenster aussieht.“

1) Photogr. Korr. 1903, S. 89.

2) R. Ed. Liesegang, Phot. Korr. 1915, S. 656.

3) Zitiert nach Wo. Ostwald, Die Welt der vernachlässigten Dimensionen, Dresden 1915, S. 59.

4) Vgl. Mikrophotogramme Koll.-Zeitschr. Bd. IX (1911), S. 240; Photogr. Rundschau 1911, S. 176.

5) Handb. Bd. III, 5. Aufl., S. 63.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Es seien auch hier einige derartige Bromsilberstrukturen wiedergegeben.

Unter Bedingungen, wie sie Eder angibt, d. h. bei nicht allzu hoher Konzentration des einwirkenden Ammoniakdampfes, erhält man in der Tat eisblumenartige Gebilde, wie sie die Abbildungen 1 und 2 darstellen (Vergr. 100fach). Wendet man aber, wie oben angegeben, konzentrierte NH_3-Lösung an, so geht die Umwandlung des ursprünglich bei der angewandten Vergrößerung überhaupt noch nicht erkennbaren Bromsilbers langsam über Zwischenstadien wie in den Abbildungen 3 und 4 zu ganz großen Kristallen (Abb. 5) vor sich.

Abb. 1.

Abb. 2.

Reifung des Kornes fertiger Trockenplatten durch Ammoniak-Dampf. (Vergr. 100fach.)

Chlorsilber und Jodsilber verhalten sich gegenüber dem Ammoniak ähnlich. Allerdings ist die Löslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak und damit die Neigung zur Teilchenvergrößerung sehr gering, während die relativ leichte Löslichkeit des Chlorsilbers schon in Wasser sich auch in einer besonders großen Neigung zur Reifung ausspricht, die vor allem für den Auskopierprozeß von praktischer Bedeutung ist.

In Abhandlungen über den Reifungsprozeß der Bromsilbergelatine pflegt man, gewissermaßen aus didaktischen Gründen, den Vorgang so darzustellen, daß zunächst eine mehr oder weniger starke Vergrößerung des ursprünglich sehr kleinen, ja sogar — bei

den „kornlosen" Emulsionen des Lippmannverfahrens — ultramikroskopisch kleinen Bromsilberkornes bis zu mehreren μ (nach Messungen von K. Schaum bis 9 μ)[1]) erfolge. S. auch Angaben von J. M. Eder S. 123[2]). In Wirklichkeit verläuft die Reifung bei den hochempfindlichen Emulsionen aber doch anders, denn die Korn-

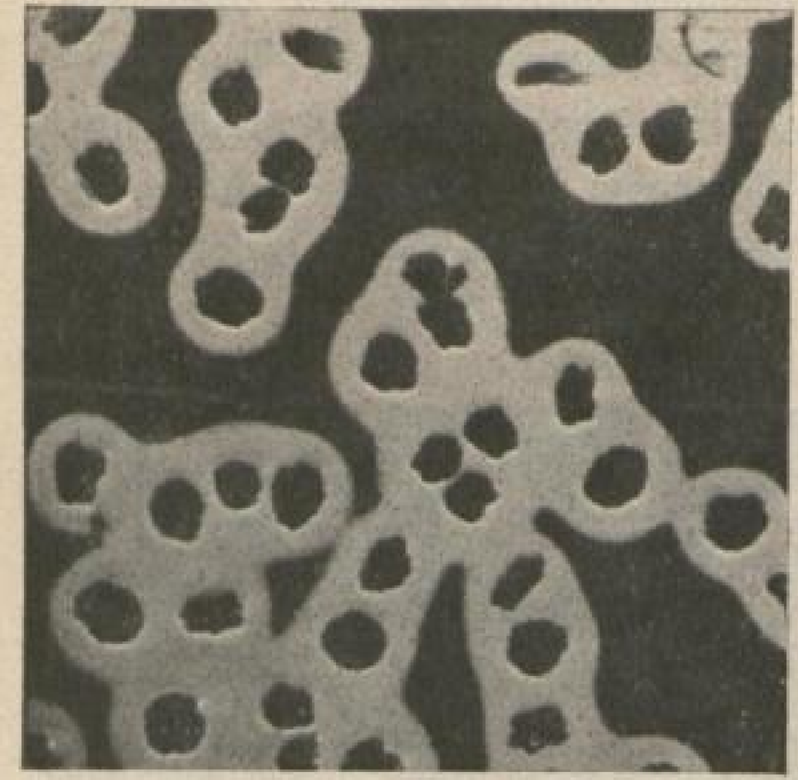


Abb. 3.

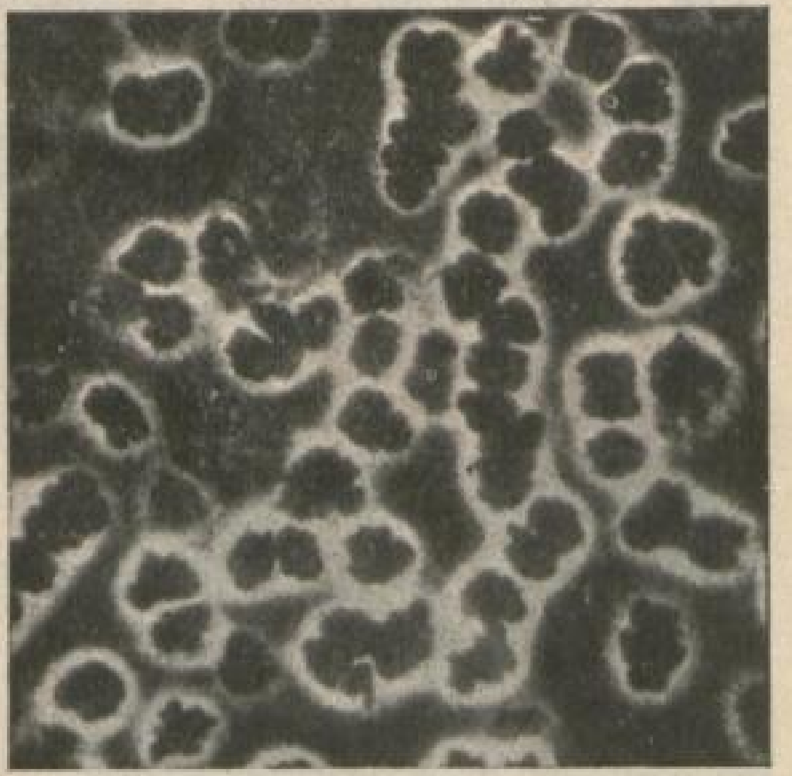


Abb. 4.

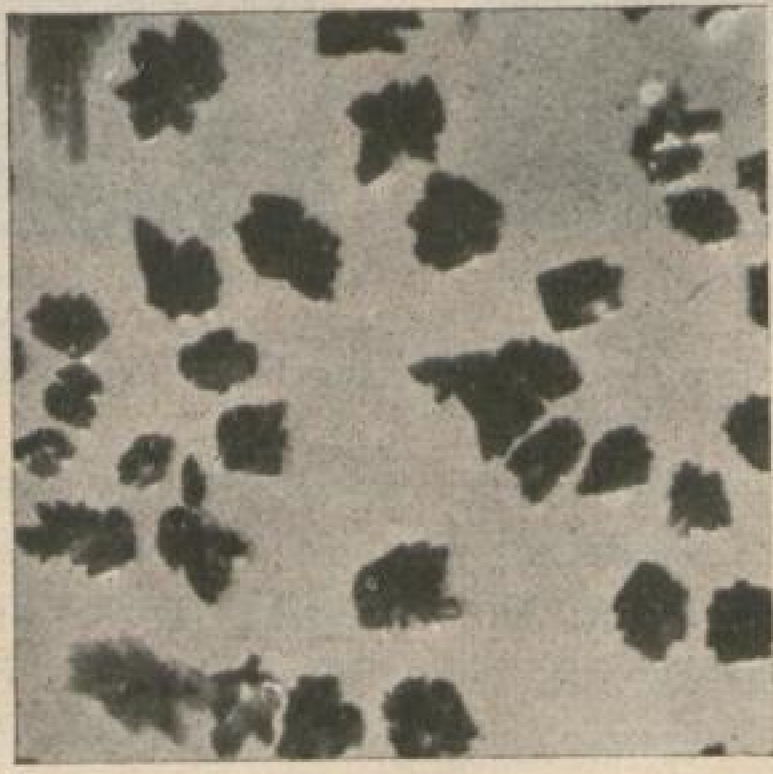


Abb. 5.

Reifung des Kornes fertiger Trockenplatten durch Ammoniak-Dampf. (Vergr. 100f.)

1) $1\ \mu = \frac{1}{1000}$ mm.

2) Das Bromsilberkorn der gewöhnlichen Trockenplatte hat also ungefähr die Größe eines roten Blutkörperchens des Menschen, das einen Durchmesser von 7,5 μ besitzt. (Nach Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Teil I, Leipzig 1925, Tafel I.)

vergrößerung kann hier im allgemeinen wohl überhaupt nicht beobachtet werden, weil sie meist viel zu rasch vor sich geht.

Bei den kornlosen Emulsionen wird der hohe Dispersitätsgrad dadurch erzielt und erhalten, daß verhältnismäßig sehr wenig Bromsilber in einem großen Quantum Gelatinelösung erzeugt wird, so daß die Konzentration des Bromsilbers gering ist. Durch Kochen oder die lösende Wirkung des Ammoniaks kann man hier zwar sehr wohl eine weitgehende Kornvergrößerung erzielen, aber doch nicht in dem für hochempfindliche Emulsionen erwünschten Grade, schon deshalb nicht, weil die „Keimreichweite“ nicht genügend groß ist, um aus der stark verdünnten Bromsilbersuspension auf dem Wege über die Lösung genügend „Nährmaterial“ für das Kristallwachstum anziehen zu können[1]). In der Technik gebraucht man auch Schichten, bei denen auf ein Teil Halogensilber höchstens zwei bis drei Teile Gelatine kommen, während bei jenen kornlosen Emulsionen der Gelatinegehalt viel größer ist (bis zu zehnmal mehr als AgBr). So wird denn auch bei der Herstellung grobkörniger Emulsionen gleich von vornherein in viel größerer Bromsilberkonzentration gearbeitet und es ist, wenn der eigentliche Emulgierungsprozeß, d. h. die Zumischung des Silbersalzes zur Bromsalzgelatine beendet ist, das endgültige Korn wohl in den meisten Fällen schon fertig ausgebildet. Selbstverständlich liegen hier zahllose Möglichkeiten des Operierens vor, aber man greift zur Klarlegung der Verhältnisse zweckmäßig die übersichtlichsten Fälle

1) Man kann aber auch „kornlose“ Emulsionen mit einer viel höheren Konzentration an Bromsilber, als bisher immer für Lippmann-Aufnahmen vorgeschrieben wurde, herstellen, wenn man einen Kunstgriff anwendet. Solche Emulsionen geben noch ein sehr feines Korn, eine enorme Deckung des Bildes und eine relativ große Empfindlichkeit. Sie mögen für mancherlei, besonders wissenschaftliche Zwecke von Wert sein und die Vorschrift sei daher mitgeteilt.

Lösung 1/150 ccm 10 proz. Gelatinelösung, 22,5 ccm 10 proz. KBr-Lösung, 0,9 ccm 10 proz. JK-Lösung.

Lösung 2/150 ccm 10 proz. Gelatinelösung, 30 ccm 10 proz. Silberlösung. Man gießt bei 45° beider Lösungen 2 in 1 und schüttelt gut um. Alsdann teilt man die Emulsion in zwei ungefähr gleiche Teile, fügt zur einen wieder Brom- und Jodsalzlösung wie oben, zur andern Silberlösung, gießt wiederum die Silbersalzemulsion in die Haloidemulsion, teilt wiederum in gleiche Teile und wiederholt diesen Vorgang noch dreimal, so daß im ganzen 150 ccm Silbernitratlösung und die entsprechende Menge Salzlösung verbraucht werden. Darauf werden noch 25 g trockne Gelatine eingerührt. Man hat den Eindruck, daß das einmal vorhandene Bromsilber die Entstehung des jeweils bei diesem Verfahren neu gebildeten Bromsilbers nicht wesentlich beeinflußt, denn die Emulsion bleibt sehr transparent und auch dann noch außerordentlich feinkörnig, wenn man sie stundenlang (bis zu 24 Stunden und darüber!) bei 65° erhitzt.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

heraus. Allerdings kann man es nicht vermeiden, daß während der Mischung der Emulsion, die immerhin doch einige Zeit dauert, sich nicht auch schon der zweite Teil der Reifung, der in der spurenweisen Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine besteht, in mehr oder weniger hohem Grade geltend macht. Es ist mit andern Worten nicht immer ohne weiteres möglich, den ausschließlich auf der Kristallvergrößerung beruhenden Teil des Gesamtreifungsprozesses für sich allein zu fassen. Wenigstens hat man in der Technik keine Veranlassung, die Prozesse getrennt zu verfolgen und daher ist auch wohl keine große Erfahrung nach dieser Richtung hin vorhanden, jedenfalls in der Literatur nicht bekannt geworden. Immerhin kann man aber doch bei manchen Emulsionen sehr gut ein Stadium abfassen, in dem eine Veränderung der Kornstruktur, soweit diese mikroskopisch erkennbar ist, nicht mehr eintritt, wohl aber noch eine manchmal sehr große Empfindlichkeitszunahme während der weiteren Digestion in der Wärme erfolgt.

Natürlich ist mit der Tatsache, daß mikroskopisch keine Veränderung an den Bromsilberkristallen im Durchschnitt mehr zu erkennen ist, nicht gesagt, daß nicht doch noch irgendwelche Veränderungen in ihrer inneren Struktur vor sich gegangen sein könnten. Besonders bei Ammoniakemulsionen wird man leicht geneigt sein, anzunehmen, daß infolge der hier besonders sinnfälligen Umkristallisation derartige Veränderungen auch noch nachträglich eine Rolle spielen könnten, die der mikroskopischen Beobachtung unzugänglich wären. Es wurden daher für die vorliegenden Versuche Emulsionen gewählt, die ohne Ammoniak, d. h. nach dem Siedeverfahren hergestellt wurden und die eine verhältnismäßig noch geringe Empfindlichkeit zeigten, nachdem schon die endgültige Durchschnittskristallgröße erreicht war. Diese Emulsionen nahmen aber beim weiteren Sieden (auch nach dem vorherigen Auswaschen der Salze) noch um das 20 bis 30fache an Empfindlichkeit zu, d. h. um annähernd dasselbe sensitometrische Bild zu erzielen wie vorher, war eine so viel kürzere Exposition ausreichend. Eine ganz ähnliche Angabe hat übrigens B. V. Storr[1]) gemacht, der schreibt:

„Herr Bloch teilte eine Emulsion in zwei Teile, gab der einen Hälfte eine Behandlung, die durchaus als normaler Prozeß zu be-

1) Transact. Faraday Soc., Vol. XIX, Part. 2, Nov. 1923, S. 320.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

zeichnen ist und fand dann, obgleich beide Teile in bezug auf Korngröße und -verteilung nicht voneinander zu unterscheiden waren, daß die nachbehandelte Hälfte ungefähr 12mal empfindlicher war als die andere."

Schon vor langer Zeit[1]) zeigte ich, daß man die Richtigkeit der zuerst von J. M. Eder aufgestellten (s. unten S. 288) und in der Folge von vielen Forschern[2]) angenommenen, von andern aber auch mehr oder weniger deutlich vernachlässigten Reduktionstheorie der Reifung experimentell dadurch beweisen kann, daß man fertige Trockenplatten verschiedener Empfindlichkeit mit geeigneten Silberlösungsmitteln, z. B. Chromsäuremischung behandelt. Je höher die Lichtempfindlichkeit der Platte, desto stärker ist nämlich unter sonst vergleichbaren Umständen im allgemeinen der Rückgang der Empfindlichkeit nach der Behandlung mit Chromsäure. Ich stellte auch Bromsilberschichten in stark saurer Lösung bei Bromsalzüberschuß her, bei denen die Möglichkeit einer Reduktionskeimbildung so gut wie ausgeschlossen war und bei diesen hatte in der Tat die gleiche Behandlung mit Chrom-

1) Phot. Mitteilungen 1909, S. 328, auch kurz referiert in meinem Buche: Kolloidchemie und Photogr. 2. Aufl. Dresden 1921. S. 18.

2) R. Abegg, Arch. f. wiss. Photogr. Bd. I (1899), S. 15; K. Schaum, ebenda, Bd. II (1900) S. 13 u. 267; V. Bellach, „Die Struktur der photogr. Negative". Inaug.-Diss. Marburg 1903, S. 36.

Auch Trivelli und Sheppard (The Silver Bromide Grain usw. S. 23 u. 25) finden, daß Bromsilber durch Gelatine in Gegenwart von Ammoniak direkt reduziert wird und nehmen an, daß dies eine entscheidende Rolle bei der Entstehung des Schleiers spielt.

Nach Beobachtungen von Lüppo-Cramer kann man die Reduktion des Bromsilbers (bis zur direkten Schwärzung) durch die Gelatine in ammoniakalischer Lösung auch dann leicht nachweisen, wenn die Gelatine vorher gründlich ausgewaschen wurde, also Körper wie die von Sheppard in der Gelatine gefundenen leicht löslichen Thiokarbamide (s. S. 471) nicht mehr zugegen sind. Am besten eignen sich für diesen Versuch reine d. h. jodsilberfreie Bromsilberemulsionen ohne einen erheblichen Überschuß an löslichem Bromid, das die Reduktion natürlich verlangsamt. Solche Emulsionen ließen schon nach 6stündigem Digerieren bei 65° eine direkt sichtbare Farbenveränderung (Graufärbung) erkennen. Nach 20stündigem Digerieren waren sie intensiv grau gefärbt und gaben beim Auflösen in saurem Fixierbade eine braune Lösung von kolloidem Silber. Durch Behandlung mit Chromsäuremischung konnte man auch solche Platten wieder entfärben und photographisch brauchbar gestalten. Die (nicht nachbehandelten) Schichten gaben im Tageslichte gute Solarisationsbilder, wobei nicht unwichtig zu erwähnen ist, daß sie nur blauviolettempfindlich waren, daß also das bei der Reduktion außen am Korn entstandene Silber nicht als optischer Sensibilisator wirkt wie im Korn verteiltes Silber. Vergl. hierzu S. 700.

säure gar keinen Einfluß auf die Lichtempfindlichkeit. Auch Bromsilberkollodium wird durch Behandlung mit Chromsäure in seiner Empfindlichkeit gar nicht verändert, weil hier keine Reduktionsspuren vorhanden sind, die zerstört werden könnten[1]).

Meine zitierte Originalarbeit über diese Art von Reifungszerstörung scheint leider wenig bekannt zu sein, denn es ist vielfach anscheinend übersehen worden, daß ich die von vornherein vielleicht verdächtigen Nebenwirkungen der Chromsäure auf die Gelatine sowie die Schwierigkeit ihre völligen Eliminierung aus der Schicht sehr wohl berücksichtigt hatte und daß der entscheidende stets negativ ausfallende Parallelversuch mit tatsächlich keimfreien Platten doch beweist, daß allen neueren Spekulationen über mögliche Nebenwirkungen der Chromsäure[2]) (deren sachverständige Anwendung vorausgesetzt) bereits von mir damals begegnet wurde. Über die Bedeutung von Keimen aus Schwefelsilber vgl. die neuen Forschungen von Sheppard, S. 471.

Die früher beschriebenen Versuche über die Keimzerstörung hatten nun allerdings sehr wohl bewiesen, daß ein großer Teil der Empfindlichkeitszunahme bei der Reifung eben auf jener Wirkung der Reduktionskeime beruhen muß, sie litten aber an dem Mißstande, daß Emulsionen ganz verschiedener Herstellungsweise und zum Teil auch verschiedener chemischer Zusammensetzung (z. B. in bezug auf den AgJ-Gehalt) miteinander verglichen werden mußten, deren Empfindlichkeitsunterschiede daher auch wohl wenigstens zum Teil noch andern Momenten zugeschrieben werden konnten.

Der oben angedeutete Versuch mit Emulsionen derselben Anfangsherstellung und gleicher durchschnittlicher Korngröße, von denen der eine Teil nur weiter der Wärmewirkung ausgesetzt wurde, versprach nun die Resultate wesentlich eindeutiger und sicherer zu gestalten.

Platten der beiden Emulsionsteile (A ursprüngliche, B weiter digerierte Hälfte) wurden 10 Minuten lang in Chromsäuremischung[3]) gebadet, unter Zwischenschaltung eines Bisulfitbades oder auch eines 10 prozentigen Bades von KNO_3 oder Na_2SO_4 (zur Adsorptionsverdrängung der Chromsäure[4]) gründlich gewaschen und getrocknet.

1) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr., Bd. XVI (1915), S. 160.

2) z. B. Sheppard, Trivelli u. Wightman, Journ. Franklin Inst. Nov. u. Dez. 1923; Transact. Faraday Soc. l. c. S. 306. W. Clark, ibidem S. 310.

3) 20 g Bichromat, 40 ccm konz. Schwefelsäure, 1 l Wasser.

4) Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1912, S. 1006.

Der Rückgang in der Empfindlichkeit betrug bei der B-Platte (bei einer willkürlichen Lichtquelle) durchschnittlich rund 50 Grad Eder-Hecht. Da eine Zunahme der Empfindlichkeit um 10 Grad E.-H. eine Empfindlichkeitssteigerung um das $2^1/_2$fache bedeutet, so würden die 50 Grade einer rund 100fachen Steigerung entsprechen; bei variierten Expositionen unter der Skala zeigte sich aber der Unterschied wesentlich größer, denn die ursprüngliche B-Platte entsprach nach 5 Sek. langer Belichtung einer einstündigen Belichtung der mit CrO_3 nachbehandelten, was einen Unterschied von mehr als 1:700 bedeutet. Eine so gewaltige Empfindlichkeitsverringerung ist also infolge der Keimzerstörung eingetreten.

A- und B-Platten unterschieden sich nach der Keimzerstörung bei den meisten Versuchsemulsionen verhältnismäßig wenig mehr voneinander, in keinem Falle war die B-Platte mehr höher empfindlich als A, wohl aber zeigte die A-Platte in einigen Fällen mehrere Grade, in einem sogar 12 Grade der Skala mehr als B, was ja besonders merkwürdig ist und möglicherweise auf eine Abart der „anomalen Adsorption“ zurückzuführen sein könnte, wie ich diese bei den Photohaloiden ausführlich studierte[1]). Ein weiteres Digerieren der B-Emulsion bis zur völligen Verschleierung hatte übrigens auf die nach der Chromsäurebehandlung verbleibende Lichtempfindlichkeit keinen Einfluß mehr, es wurde nur der Schleier restlos zerstört.

Sieht man von der beschriebenen Anomalie, die weiter unten noch besprochen werden wird, vorläufig ab, so bestätigen die mitgeteilten Versuche doch meine früheren Befunde, denn die Steigerung der Empfindlichkeit der B-Emulsion gegenüber A auf das 20 bis 30fache muß hiernach ausschließlich auf eine Vermehrung der Silberkeime, also eine Weiterreduktion des Bromsilbers durch die Gelatine zurückgeführt werden.

Da die B-Platten sich von den A-Schichten nur durch die weiter getriebene Reduktionskeimbildung unterscheiden, so gestatten diese Platten auch einige weitere Fragen zu beantworten, was bisher in dieser Eindeutigkeit nicht möglich war.

Auch bei physikalischer Entwicklung zeigte sich die B-Platte um durchschnittlich 20 Grad E.-H. höher empfindlich als A, auch bewies die erhöhte direkte Lichtempfindlichkeit (ohne Ent-

1) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr., Bd. VIII (1911), S. 97.

wicklung) und ihre zurückbleibende Schwärzung nach dem Fixieren, sowie das physikalisch nach dem primären Fixieren entwickelte Bild, daß die in der B-Platte vorhandenen zahlreicheren oder vielleicht auch nur wegen ihrer Größe wirksameren Reduktionskeime auch eine erheblich gesteigerte weitere Keimbildung bzw. -vergrößerung durch das Licht zur Folge haben. Es ist dieses Ergebnis von besonderer Wichtigkeit, weil es eine aus andern Tatsachen allerdings schon als wahrscheinlich hervorgehende Keimkatalyse bei der Belichtung[1]) einwandfrei als tatsächlich bestehend nachweist.

Gegenüber früheren Vergleichen von Emulsionen oft wesentlich verschiedener Herstellungsart verdient noch besonders ein Moment hervorgehoben zu werden, das bei den Diskussionen über die Emulsionsempfindlichkeiten oft vernachlässigt wird. Ich meine die Tatsache, daß bei den beschriebenen neuen Versuchen auch der Gehalt an Jodsilber nicht nur quantitativ-chemisch, sondern auch, was ebenso wichtig ist, im Sinne seiner Verteilung im Bromsilberkorn in den beiden Vergleichsplattensorten A und B genau identisch ist.

Für die Erweiterung unserer Kenntnisse des Reifungsprozesses und seines Einflusses auf die Gradationskurve der Bromsilberplatte, die durch das in den hochempfindlichen Schichten stets vorhandene Jodsilber wesentlich modifiziert wird[2]), versprechen die neueren interessanten Untersuchungen von F. F. Renwick und V. B. Sease[3]) über ihre neue Sedimentationsanalyse von großer Bedeutung werden zu können. War es auch wohl schon von vornherein wahrscheinlich[4]), daß das bei der üblichen Emulgierung des Bromsilbers gleichzeitig stets miterzeugte Jodsilber sich nicht gleichmäßig prozentual in allen Körnern verteilen würde, so haben doch Renwick und Sease hierfür erst den Beweis erbracht. Diese Forscher verwenden anstatt der zuerst von The Svedberg (s. S. 298) und sodann auch von den Forschern des Kodak-Institutes (s. S. 311) mit Erfolg durchgeführten statistischen mikroskopischen Untersuchung ein Sedimentationsverfahren, indem sie die flüssige Bromsilbergelatine sich langsam absetzen lassen und nun die in den einzelnen Höhenlagen sich ansammelnden Kristallgruppen auf ihre Eigen-

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, S. 64, dieses Buch S. 278.

2) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr., daselbst frühere Literatur.

3) The Photogr. Journal 1924, Nr. 8, zitiert nach Phot. Industrie 1924, S. 727.

4) Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, S. 460 u. f., 503 u. f., dieses Buch S. 283.

schaften hin untersuchen. Sie geben als erstes und sehr wichtiges Resultat ihrer neuen Untersuchungsmethode bekannt, daß eine Emulsion, die sowohl Bromsilber als auch Jodsilber enthält, in vielen Fällen aus Körnern besteht, deren chemische Zusammensetzung keineswegs konstant ist und daß in den untersuchten Emulsionen die größeren Körner einen bedeutend höheren Prozentsatz an Jodsalz enthalten als die kleineren. Der Jodsilbergehalt der einzelnen Korngrößen ein- und derselben Emulsion schwankte zwischen 1,82 und 5,08 % AgJ. Es ist wahrscheinlich, daß auch dieses Ergebnis zu einschneidenden Änderungen in den bisher herrschenden Ansichten über das Zustandekommen der Gradationskurve führen wird. Denn die bisherigen Diskussionen hierüber bezogen sich wohl ausschließlich auf Größe und Form der Bromsilberkristalle, ohne die Mitwirkung des in ihnen verteilten Jodsilbers zu berücksichtigen.

In dieser Beziehung äußert sich auch neuerdings H. H. Schmidt in einer Abhandlung: „Die Reifung der photographischen Emulsionen vom Standpunkt der Ionendeformationslehre“[1]) wie folgt:

„Die wichtigsten photographischen Eigenschaften einer Emulsion — die Gradation, die Empfindlichkeit und auch die Vor- und Nachreife — sind primär nicht eine Funktion der Korngrößenverteilung, wie Sheppard und seine Schule durch Anwendung statistischer Methoden zeigen wollen, sondern sind in erster Linie eine Funktion des Kornaufbaues, also des Kristallgitters, das seinerseits eine Funktion der Darstellungsmethoden ist. . . . Statistische Methoden werden in der Physik mit großem Vorteil auf Systeme von gleichartigen voneinander unabhängigen Stoffen angewendet, sie müssen aber hier versagen, weil wir es hier keineswegs mit gleichartigen, sondern physikalisch-chemisch mit sehr verschiedenartigen Stoffen zu tun haben. Je nach den Darstellungsmethoden kann es immerhin vorkommen, daß in einer Emulsion bestimmte Eigenschaften an eine bestimmte Korngröße gebunden sind. Man wird aber aus den oben angeführten Gründen bei der Verallgemeinerung der statistisch gewonnenen Ergebnisse sehr vorsichtig sein müssen.“

Renwick und Sease heben selbst hervor, daß ihr Beobachtungen nur für bestimmte von ihnen untersuchte Emulsionen gelten. Man darf also auch ihre Befunde über die Verteilung des

1) H. H. Schmidt, Zeitschr. wiss. Photogr. Bd. 23 (1925) S. 207; vgl. hierzu den Original-Beitrag von Sheppard und Trivelli Kap. XVII.

Jodsilbers im Bromsilber je nach dessen Korngröße — wie die meisten photographischen Beobachtungen! — nicht verallgemeinern.

Neue Erfahrungen, die bei den oben mitgeteilten Versuchen gewonnen wurden, illustrieren als Extrem wieder am besten die Kompliziertheit der Verhältnisse auch in diesem Punkte. Es wurden Emulsionen wie vorher, jedoch mit vollständiger Weglassung des Jodsalzes hergestellt. Ein gleich nach dem Zumischen des Silbers abgelassener Teil der Emulsion unterschied sich auch hier nicht in seiner Kristallgröße von einem länger digerierten Teil, dessen Empfindlichkeit annähernd 50 Grad E.-H. mehr betrug. Es waren aber gleich nach Beendigung des Silberns schon ungewöhnlich regelmäßig ausgebildete Kristalle entstanden, die durchschnittlich zwei- bis dreimal größer ihrem Flächeninhalt nach waren als die der sonst genau ebenso hergestellten Emulsion, die 3% AgJ enthielt. Das Jodsilber hatte also auch in diesem Falle einen das Kristallwachstum verzögernden Einfluß. Trotz ihres so viel größeren Kornes war aber die Empfindlichkeit der reinen Bromsilberemulsion durchschnittlich 30 Grad E.-H. geringer als die der jodsilberhaltigen Emulsion in demselben Stadium der Bereitung, die die durchschnittliche Kristallgröße einer hochempfindlichen Emulsion des Handels aufwies. Das Moment der Korngröße wird also in diesem Falle durch die Funktionen des Jodsilbergehaltes[1]) so weit überkompensiert, daß alle Erörterungen über Korngröße unabhängig von diesem Faktor als sehr problematisch erscheinen.

Auch eine bekannte andere Funktion des Jodsilbers trat bei diesen Versuchen wieder deutlich in die Erscheinung: das Jodsilber wirkt nicht nur hemmend auf das Kristallwachstum und empfindlichkeitssteigernd, sondern auch stark schleierwidrig, was ja in der Technik allgemein bekannt ist. Die reine Bromsilberemulsion konnte bei weitem nicht so lange in der Wärme digeriert werden wie die jodsilberhaltige; sie begann schon zu schleiern in einem Stadium der Empfindlichkeit, die noch nicht einmal den 15. Teil von der der ganz schleierfreien jodsilberhaltigen Emulsion betrug.

Untersuchungen, die ursprünglich von der Absicht geleitet wurden, festzustellen, in wie hohem Grade es möglich sei, eine sogenannte kornlose Emulsion durch bloßes Erwärmen in ihrer

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. 2. Aufl. S. 65 ff.

Empfindlichkeit zu steigern, führten unerwarteterweise zu einer wesentlichen Aufklärung nach einer neuen Richtung. Da ich das Ziel verfolgte, die Empfindlichkeitssteigerung der kornlosen Emulsion einigermaßen zahlenmäßig in Beziehung zu normalen Negativemulsionen zu bringen, die ja stets einige Prozent Jodsilber enthalten, so stellte ich die kornlose Emulsion auch mit soviel Jodsalz her, daß sie 3 % AgJ enthielt.

Wie in allen Fällen zeigte sich die jodsilberhaltige Lippmannemulsion schon von Anfang an einer analog hergestellten reinen Bromsilberemulsion an Empfindlichkeit und Deckung (im Negativ) beträchtlich überlegen, nämlich um durchschnittlich das drei- bis vierfache. Auch hier wurde aber wie bei grobkörnigen reinen Bromsilberschichten beobachtet, daß die an der Trübung erkennbare Kornvergrößerung bei reinen Bromidemulsionen viel rascher eintritt[1]). Die jodsilberhaltige kornlose Emulsion zeigte aber ein ganz auffallendes Verhalten bei sehr langer Digestion in der Wärme. Sie vertrug nämlich ein mehr als 30stündiges Erwärmen auf 65°, ohne die geringste Schleierbildung zu zeigen, während eine in ihrem Brom- und Jodsalzgehalt gleich zusammengesetzte mittelempfindliche Positivemulsion, die auch mit derselben Gelatine hergestellt war, schon stets nach längstens 2 bis 3 Stunden einen intensiven Schleier aufwies. Die Empfindlichkeitssteigerung der jodsilberhaltigen kornlosen Emulsion betrug nach 24stündigem Erhitzen auf 65° das 2000 bis 3000fache gegenüber der ursprünglichen[2]), die langsam erfolgende Trübung der anfänglich wie immer schwach opalisierenden Emulsion bewies das eingetretene Kornwachstum. Immerhin sind die Schichten viel feinkörniger als viele Diapositivschichten bei gleichzeitig noch höherer Empfindlichkeit, so daß derartige Platten für manche Zwecke, wo es auf feines Korn ankommt, vielleicht erwünscht sein würden.

---

1) Daß Chlorsilber wiederum viel rascher reift als Bromsilber, führte ich schon 1903 näher aus (Phot. Korr. 1903, S. 714).

2) Empfindlichkeitsbestimmungen sind in diesem Falle sehr wenig verläßlich. Die oben angegebenen Zahlen wurden erhalten, wenn die kornlose Emulsion mit einer noch verhältnismäßig wenig empfindlichen bei Tageslicht im Eder-Hecht-Sensitometer verglichen, diese Kontrollplatte alsdann mit der stark gereiften bei einer künstlichen Lichtquelle verglichen und die Zahlen dann aufeinander bezogen wurden. Belichtet man die ungereifte kornlose Platte unter den üblichen schwachen Lichtquellen der Sensitometrie, so sind stundenlange Belichtungen erforderlich und wenn man diese auf relativ hochempfindliche Schichten bezieht, so kommen enorm viel höhere Zahlenunterschiede zustande als hier angegeben wurden.

S. E. Sheppard[1]) gibt übrigens neuerdings als Korngröße (ungereifter) Lippmannplatten 0,2 μ an.

Die zunächst ersichtlichen Unterschiede zwischen der kornlosen und der damit verglichenen höherempfindlichen Positivemulsion bestanden einerseits in dem bekanntlich viel höheren Gelatinegehalt, andererseits in der damit verbundenen außerordentlich geringen Korngröße der ersteren. Es dünkte mich zunächst unwahrscheinlich, daß eines dieser beiden Momente die Ausbildung des Reifungsschleiers bei der beschriebenen ganz unnormalen Erhitzungsdauer verhindern könnte. Man sollte vielmehr annehmen, daß das kleinere Korn der chemischen Reduktion zugänglicher sein und auch die höhere Gelatinekonzentration eher die Reduktionsgeschwindigkeit begünstigen als verlangsamen würde. Ich kam daher zunächst auf eine andere Vermutung, worauf die enorme Widerstandsfähigkeit der jodsilberhaltigen Lippmanemulsion gegen Schleierbildung beruhen könnte.

Kornlose Emulsionen mischt man zweckmäßig sehr rasch, um jede Kornvergrößerung zu vermeiden. So ist es auch meine Gewohnheit, bei der Herstellung derartiger Emulsionen die silbersalzhaltige Gelatinelösung in einem Gusse der Haloidsalzgelatine zuzufügen und nach kurzem Umschütteln gleich zu gießen, das Auswaschen der Salze aber erst auf der Platte selbst vorzunehmen. Jeder Trockenplattenfabrikant weiß aber, daß ein solches Mischverfahren bei hochempfindlichen Emulsionen im allgemeinen nicht angängig ist und daß man die Mischung am besten mehr oder weniger langsam vornimmt. Eine einfache Überlegung zeigt ja auch, daß die bei normalen Negativemulsionen erstrebte Kornvergrößerung am leichtesten erfolgen kann, wenn nicht gleich auf einmal alle Bromsilberkörner sich ausbilden, sondern nach und nach ein Wachstum der bereits fertig gebildeten Kriställchen auf Kosten weiter sich ausscheidenden Materials erfolgt[2]). Ein sehr langsames Mischen wird nun aber auch höchst wahrscheinlich von großer Wirkung auf die Verteilung des Jodsilbers im Bromsilber sein. Fällt man nämlich eine wäßrige Lösung von Bromsalz mit 3 % Jodsalzzusatz durch Silberlösung teilweise

1) Abr. Scientif. Publ. Eastman Kodak-Co. 7. 105. 1923.

2) Das erfordert auch die Ausbildung einer langen Gradationsskala, während Schichten von kurzer, steiler Gradation, wie besonders photomechanische Platten verlangen, daß das Korn nicht nur relativ klein, sondern auch gleichmäßig ist. (S. auch Sheppard, a. a. O.)

aus, filtriert ab und prüft das Filtrat auf Jodionen, so findet man, daß das Jodsilber wegen seiner Schwerlöslichkeit schon ziemlich im Anfange vollständig ausfällt. Schon bei Zusatz von nur 5 bis 10 % des zugehörigen Silbernitrates zur Bromjodsalzlösung fand ich eine quantitative Umsetzung des vorhandenen Jodsalzes. Es ist klar, daß in diesem Falle bei völligem Umsatz der Salze die übrigen 90 bis 95% an Halogensilber reines Bromsilber sein müssen. Es ist allerdings wahrscheinlich, daß unter den verschiedenen Bedingungen der Emulsionsbereitung ein so vollständige Ausfall des Jodsilbers für sich allein nicht schon gleich zu Beginn der Emulgierung erfolgt, denn sonst könnte das Jodsilber kaum von so großer Bedeutung für die gesamten Verhältnisse in der Emulsion sein. (Vgl. auch S. 59.) Auch aus der analytischen Chemie ist ja bekannt, daß die Fällung von Jodsilber nicht immer quantitativ neben der von Brom- und Chlorsilber erfolgt[1]) und Wi. Ostwald[2]) schreibt diesbezüglich:

„Fällt man ein Gemenge verschiedener löslicher Halogenverbindungen mit Silbernitrat, so enthält der Niederschlag hauptsächlich das Halogen von höherem Verbindungsgewicht. Doch erfolgt auf diese Weise keine vollständige Abscheidung des letzteren, sondern in der Flüssigkeit bleiben die Halogenionen etwa im Verhältnis der Löslichkeitsprodukte ihrer Silberverbindungen nach."

Immerhin ist aber wohl anzunehmen, daß, je langsamer die Emulgierung erfolgt, desto mehr sich zu Anfang relativ stark jodsilberhaltiges Bromsilber und dementsprechend nach und nach jodsilberärmeres, bzw. wohl auch reines Bromsilber bilden wird[3]).

---

1) R. Fresenius, Anleit. z. quantitat. Analyse, 6. Aufl., Bd. I, Braunschweig 1875, S. 663.

2) Wi. Ostwald, Wiss. Grundl. d. analyt. Chem. 5. Aufl. Dresden und Leipzig 1910. S. 169.

3) Vgl. über die Umsetzung des Silbersalzes mit Jod- und Bromsalzen das Zitat von Eder S. 554 u. 555. — Man trifft auch Emulsionsvorschriften, bei denen zunächst nur ein bestimmter Teil des Gesamtsilbernitrates, etwa die Hälfte, zur Halogensalzgelatine zugegeben wird, worauf dann mehr oder weniger lange digeriert wird. Erst dann wird der Rest der Silbersalzlösung zugegeben. Es ist klar, daß in diesem Falle ein ähnlicher Effekt erreicht werden kann wie beim Mischen verschiedener fertiger Emulsionen. Unter derartigen Verhältnissen entsteht ja sicherlich zuerst ein Bromsilber, das den gesamten verfügbaren Jodsilbergehalt besitzt und das später sich bildende Bromsilber wird mehr oder weniger ganz jodsilberfrei sein. Gleichzeitig verläuft die Reifung des zuerst gebildeten Halogensilbers unter wesentlich anderen Bedingungen als die des später entstandenen und es ist klar, daß man hierdurch weitgehend die Gradation beeinflussen kann. Ein mehr oder weniger rasches

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

Mischt man aber wie in dem beschriebenen Extrem der kornlosen Emulsion absichtlich das gesamte Silbersalz auf einmal zur jodidhaltigen Bromsalzlösung, so kann wahrscheinlich leichter eine gleichmäßigere Verteilung der entstehenden wenigen Prozente Jodsilber in den Bromsilberkriställchen eintreten. Es kommt so vielleicht überhaupt nicht zur Ausbildung von reinen Bromsilberteilchen und da jedenfalls doch jodsilberhaltiges Bromsilber schwerer reduziert werden wird als reines Bromsilber, so könnte auch der Schleier ausbleiben, selbst bei einer so langen Erwärmung der Emulsion, die eine andere von gleichem Bruttogehalt an AgJ, aber ungünstigerer Verteilung desselben völlig unbrauchbar machen würde.

Diese rein theoretische Vorstellung würde auch recht gut in Übereinstimmung stehen mit den oben bereits erwähnten Feststellungen von Renwick und Sease[1]), daß tatsächlich die einzelnen Körner einer Emulsion in chemischer Beziehung keineswegs gleich sind, daß vielmehr die größeren Körner einen bedeutend höheren Prozentsatz an AgJ enthalten als die kleineren. Die größeren jodsilberhaltigen Körner werden offenbar diejenigen sein, die zuerst sich ausbildeten und daher am meisten auf Kosten später gebildeten Materials sich vergrößern konnten[2]).

Trotz dieser Überlegungen ist aber offenbar die Art der Verteilung des Jodsilbers nicht die Ursache der beschriebenen überraschenden Widerstandsfähigkeit der kornlosen Emulsion gegen die Verschleierung bei übertrieben langer Reifung. Denn weitere Untersuchungen zeigten zunächst, daß auch eine kornlose Emulsion, die kein Jodsilber enthielt, merkwürdig lange digeriert werden konnte, ohne zu verschleiern. Zwar stand sie in dieser Beziehung hinter der jodsilberhaltigen Emulsion zurück, die ohne die geringste Schleierbildung 38 Stunden bei 65° vertrug, während die reine Bromsilberemulsion nach 15 Stunden anfing, langsam einen Schleier auszubilden. Mittelempfindliche Positivemulsionen aus reinem Bromsilber, bei denen wie bei den Lippmannemulsionen das Silbersalz

---

Zufließen der Silberlösung erfüllt natürlich eine ähnliche Aufgabe. Es gibt aber auch Emulsionsrezepte, in denen durch nachträgliche oder zeitlich eingeteilte Zugabe des Jodsalzes besondere Wirkungen angestrebt werden. (S. dieses Handb. Bd. III. V. Aufl. S. 121.)

1) Photogr. Journal 1924, Nr. 8, zitiert nach Phot. Industrie 1924, S. 727.

2) Über den Einfluß des Jodsilbers im Bromsilber s. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1917, S. 86, ferner R. E. Slade und G. J. Higson, Proceed. Royal Soc. A. **98**. 155. 1920.

auf einmal zugegeben worden war (Emulsion A), vertrugen $2\frac{1}{2}$ bis 3stündige Erhitzung auf 65°, ohne erheblichen Schleier zu zeigen, während genau so zusammengesetzte Emulsionen, bei denen aber das Silbersalz langsam in einer halben Stunde zugelaufen war, (B), bei gleicher Gesamtdigestionszeit tiefschwarz verschleierten. In einem etwas früheren Stadium zeigte die B-Emulsion wieder die bekannte viel höhere Empfindlichkeit bei durchschnittlich etwa dreifacher Korngröße gegenüber A, was, wie oben begründet, nicht merkwürdig ist, da bei B die Bedingungen für das Kornwachstum günstiger sind als bei A. Den Effekt langsamen und raschen Mischens findet man in Abb. 83 auf S. 592 densographisch dargestellt.

Zu beachten ist besonders, daß die noch viel feinkörnigeren Lippmannemulsionen, von der sich die A-Emulsion lediglich durch eine größere Konzentration an Bromsilber im Volumen der Gesamtmasse unterschied, noch ungleich viel länger erhitzt werden konnten, ohne zu schleiern. Es besteht also offenbar ein Zusammenhang zwischen Korngröße und Verschleierung, derart, daß die Verschleierung um so schwerer eintritt, je kleiner das Korn ist.

Daß Emulsionen von größerem Korn ceteris paribus im allgemeinen lichtempfindlicher sind als solche von kleinerem Korn, sind wir so gewohnt, zu hören, daß es uns nicht mehr auffällt, wenn auch diese Tatsache gar nicht so selbstverständlich ist. Es seien über diese Frage einige neuere Angaben mitgeteilt.

E. P. Wightman, A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard[1]), deren Ansicht besonders deswegen von Wichtigkeit ist, weil sie sich auf ein sehr großes Beobachtungsmaterial stützt[2]), schreiben:

„Die Daten zeigen endgültig, daß die relative Empfindlichkeit der Emulsionen rasch mit der Zunahme der durchschnittlichen Korngröße und der Rangordnung der Teilchen wächst."

S. E. Sheppard[3]) führt aus, daß der Unterschied in der Korngröße zwischen einer Lippmannplatte und einer hochempfindlichen

1) Journal of Physical Chemistry 27. 51. 1923. Dieses Buch Kap. XVII.

2) Die „amerikanischen Verhältnisse" auch in der wissenschaftlichen Arbeit gehen aus einer Angabe von A. P. H. Trivelli und R. P. Loveland (Journ. Royal Microscop. Soc. 1925, S. 297) hervor, nach der diese Forscher bei ihren Bromsilberkornuntersuchungen oft an einem Tage 100 Mikrophotogramme des Kornes bei 2500facher Vergrößerung aufnahmen! — „Amerika, du hast es besser!" (Goethe, Wendts Musenalmanach f. 1831, S. 230).

3) Colloid Symposium Monograph 1923, S. 349.

Schicht nur von 0,2 μ bis 3 oder 4 μ variiere, daß damit aber eine Empfindlichkeitssteigerung von 1:180000 und mehr verbunden sei. Es würde aber höchst seltsam sein, wenn ein so großer Empfindlichkeitsunterschied auf einer Differenz der linearen Dimensionen von nur der Größenordnung 1:10 beruhte[1]).

The Svedberg[2]) sagt:

„Die größeren Körner in einer Emulsion sind nicht notwendigerweise empfindlicher als die kleineren, aber die sie enthaltende Emulsion mag deswegen empfindlicher sein, weil im Durchschnitt der Effekt einer Lichteinheit auf einen Teil derselben bei der Entwicklung eine größere Menge an Silber liefert."

Eine ähnliche Auffassung wurde übrigens auch schon 1898 von R. Ed. Liesegang (Photogr. Physik, 2. Aufl., S. 110) ausgesprochen und auch vom Verfasser vielfach herangezogen.

An anderer Stelle schreibt The Svedberg[3]):

„Es ist klar, daß — von einem statistischen Gesichtspunkte aus — die größeren Körner empfindlicher sind als die kleineren. Messungen an anderen Emulsionen haben die vom Verfasser vertretene Ansicht bestätigt, daß innerhalb ein und derselben Emulsion, vorausgesetzt, daß diese nicht eine Mischung von verschiedenen ist (gesperrt von L.-C.), eine gewisse Beziehung zwischen Empfindlichkeit und Korngröße besteht, daß nämlich die größeren Körner immer empfindlicher sind als die kleineren."

Bei der Diskussion in der Sitzung der Faraday Society in London 1923 sagte O. Bloch[4]), wohl das Fazit aus den Erörterungen ziehend:

„Wir haben sehr geringe Kenntnis über den Zusammenhang zwischen Korngröße und Empfindlichkeit und wissen nicht, ob sie eine Beziehung zueinander haben, aber man muß betonen, daß es nicht möglich ist, empfindliche Emulsionen zu fabrizieren, die ganz oder auch hauptsächlich aus kleinen Körnern bestehen." (Gesperrt von L.-C.)

---

1) S. auch Sheppard u. Trivelli, Photogr. Journal 1921, S. 400, sowie in Trivelli und Sheppard, The Silver Bromide Grain of Photogr. Emulsions. (Research Labor. Eastman Kodak-Co. 1921) S. 104.

2) Photogr. Journal, April 1922.

3) Photogr. Journal, Juli 1922.

4) Transact. Faraday Soc. Vol. XIX, Part. 2, Nov. 1923, S. 322.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Schließlich möge auch noch eine zusammenfassende ältere Äußerung des Verfassers[1]) zitiert werden:

„Zwischen der Größe eines Bromsilberkornes und seiner Lichtempfindlichkeit besteht durchaus kein ganz eindeutiger Zusammenhang. Zwar kann nicht bestritten werden, daß im großen und ganzen mit der Zunahme der Korngröße, zumal in den ersten Stadien des Wachstums, stets auch eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit eintritt, doch machen sehr bald auch andere Momente, wie die Bildung von Reduktionsspuren und andere noch nicht genügend geklärte Veränderungen[2]) wirksam ihren Anteil geltend, um das Gesamtbild von den Vorgängen bei der Reifung zu verwirren." Man vergleiche hierzu auch meine Ausführungen zu Eingang des Kapitels.

Im großen ganzen sind sich also die Forscher und Praktiker doch darin einig, daß mit wachsender Korngröße eine Empfindlichkeitssteigerung eintritt.

Daß aber auch die auf rein chemischer Wirkung beruhende Schleierbildung mit der Korngröße in dem oben geschilderten Zusammenhange steht, war etwas durchaus Überraschendes und kann meines Erachtens von außerordentlicher Bedeutung für unsere Kenntnis des Reifungsprozesses und seiner Bedeutung für die Lichtempfindlichkeit werden.

Wir stehen, um es kurz und unmißverständlich zu wiederholen, vor der neuen Tatsache, daß das Bromsilber unter sonst gleichen Verhältnissen um so leichter der latenten Verschleierung unterliegt, je größer das Korn ist.

Nun ist es aber zum mindesten unwahrscheinlich, daß ein großer Kristall sollte leichter durch die Gelatine spurenweise reduziert werden als ein kleiner, es ist vielmehr anzunehmen, daß der absolute Betrag an reduziertem Reifungskeimsilber in beiden Fällen vielleicht nicht sehr verschieden, sicherlich aber bei dem kleinen Korn nicht geringer sein wird als beim größeren.

Man bedenke aber, daß das aus wässrigen Lösungen ausgefällte Bromsilber der Reduktion durch die Entwickler auch bei Lichtausschluß fast momentan unterliegt[3]) und daß die Umhüllung mit Gelatine oder andern Schutzkolloiden dem unbelichteten Bromsilber

1) „Camera" (Luzern) 1922, Nr. 1.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, S. 61.

3) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 122 ff.

erst diejenige Beständigkeit gegen Reduktionsmittel verleiht, die überhaupt erst den photographischen Entwicklungsprozeß ermöglicht.

Der Verfasser[1]) fand schon 1907, daß der Zusatz von Schutzkolloiden die Reduktion des Bromsilberhydrosols durch Entwickler enorm verzögert und W. Reinders und C. J. van Nieuwenburg[2]) stellten eine eingehende quantitative Untersuchung dieser Verhältnisse am Chlorsilber an, bei der einwandfrei festgestellt wurde, daß nicht etwa die Lösungsgeschwindigkeit des Chlorsilbers durch die Gelatine verlangsamt wird, daß aber das Kolloid eine starke Verzögerung der Auskristallisation des Silbers aus einer übersättigten Lösung veranlaßt, ein Vorgang, der zuerst von R. Marc[3]) eingehend studiert wurde[4]). Am Schlusse der Arbeit der genannten holländischen Forscher findet sich nun auch folgender Passus:

„Wenigstens wird man bei Erklärungen von der Empfindlichkeit der Gelatineplatten die Möglichkeit einer örtlichen Änderung der hemmenden Wirkung der Gelatine in Betracht ziehen müssen."

Eine solche hemmende Wirkung der Gelatine auf den Reduktionsprozeß des Bromsilbers kann nun aber zweifellos bei einem kleineren Korn einen viel größeren Betrag erreichen als bei einem größeren, denn die Wirkung der Schutzkolloide hängt natürlich im hohen Grade von der spezifischen Oberfläche des geschützten umhüllten Körpers ab.

Über die Schutzwirkung der Kolloide bei nicht allzu hochdispersen Gebilden, wie sie im Falle der durchschnittlichen Bromsilberemulsionen ja auch vorliegen, schreibt R. Zsigmondy[5]):

„Andere Forscher haben dann gezeigt, daß die Schutzwirkung einzelner Kolloide bis zu einem gewissen Grade auch auf gröbere Zerteilungen sich erstreckt. Arthur Müller hat diesen Nachweis bezüglich einer Suspension von rotem Phosphor geführt. Daß hier

1) Kolloid-Zeitschr. **1.** 208. 1907.

2) Kolloid-Zeitschr. **10.** 36. 1912.

3) R. Marc, Zeitschr. für physik. Chem. 61, 385 (1908); 67, 470 (1909), 68, 104 (1909); 73. 685 (1910), 75. 710 (1911).

4) In dieses Gebiet gehört auch die schleierwidrige Wirkung gewisser Farbstoffe bei der Reifung. Die Agfa meldet neuerdings ein Patent an auf Verwendung von Thiazolgelb und verwandten Farbstoffen zur Verhinderung der Schleierbildung in hochempfindlichen Emulsionen. (Brit. Journ. Phot. 1926, S. 303).

5) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis d. Kolloide, Jena 1905, S. 30.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft

nur eine oberflächliche Analogie mit dem Goldschutz vorliegt, ist sofort ersichtlich, wenn man die beiden Schutzwirkungen miteinander vergleicht. So genügen 0,025 bis 0,05 mg Gelatine, um 50 ccm kolloides Gold vollkommen zu schützen, dagegen reichen 25 mg desselben Kolloids (also das 500 bis 1000fache obiger Menge) noch nicht aus, um die Ausflockung von 50 ccm Phosphorsuspension durch Kochsalz vollkommen hintanzuhalten."

Die Abhängigkeit der Schleierbildung von der Korngröße des Bromsilbers kann also möglicherweise darauf beruhen, daß mit steigender Korngröße die Schutzwirkung der Gelatine abnimmt, so daß auch bei etwa gleicher Menge und Verteilung der latenten Schleierkeime doch bei größerem Korn die Entwicklung schon ausgelöst wird, die bei kleinerem Korn wegen der stärker hemmenden Wirkung der Gelatine auf die Silberkristallisation noch versagt. Vgl. hierzu auch S. 427 u. f. über die Wirkung der Gelatine als Filter gegen Keimwirkung.

Erkennt man die Zulässigkeit einer solchen Erklärung in bezug auf den Schleier an, so wäre der Schritt zu der analogen Deutung der höheren Lichtempfindlichkeit größerer Körner unter sonst gleichen Verhältnissen nicht sehr weit mehr. Man würde also sagen: Beim größeren Korn ist eine größere Neigung zur Reduktion vorhanden, weil die Auskristallisation des Silbers hier weniger gehemmt ist, zur Überschreitung der Schwelle genügt daher eine geringere Zufuhr von Belichtungskeimmaterial. Es scheint mir, daß man dieses neue Moment bei der immer noch durchaus nicht abgeschlossenen Diskussion über die Bedeutung der Korngröße für die Lichtempfindlichkeit nicht außer aucht lassen darf. Daß diese meine neue Auffassung zutreffend sein kann, wird auch in einer neueren Arbeit von G. Kögel und A. Steigmann[1]) diskutiert. Vgl. hierzu auch die bei Bromsilberkollodium eintretende Empfindlichkeitsverringerung durch Reifung S. 524.

Es sei hier auch noch auf eine weitere Komplikation aufmerksam gemacht, die sich der sicheren Beurteilung des Korngrößeneffektes entgegenstellt. Da nach den oben S. 12 wiedergegebenen Untersuchungen von Renwick und Sease die größeren Körner einer Emulsion auch einen größeren Prozentgehalt an Jodsilber besitzen, wodurch ihre rein chemische Reduktionsgeschwindigkeit mehr oder weniger herabgesetzt werden muß, andererseits aber

1) Phot. Industrie 1925, S. 1142.

die Schutzwirkung der Gelatine bei diesen Körnern geringer sein wird, so können sich auch hier wieder zweierlei entgegengesetzt gerichtete Momente überlagern. Abseits von diesem Gesichtspunkte der „Polydispersität“ einer Emulsion darf sodann noch auf folgendes aufmerksam gemacht werden. Da der Jodsilbergehalt infolge seines hemmenden Einflusses auf die Löslichkeit des Bromsilbers auch die beim Reifen entstehende durchschnittliche Korngröße vermindert (S. 14), so erhöht er auch dadurch indirekt wieder die Schutzwirkung des Bindemittels und hat somit wieder einen Einfluß auf die Reduzierbarkeit des Bromsilbers.

Trivelli, Wightman und Sheppard[1]) haben neuerdings eine vorläufige Notiz über die Beziehung zwischen Emulsionsschleier und Korngröße veröffentlicht, in der sie feststellen, daß auch innerhalb ein und derselben Emulsion die größeren Körner mehr zur Ausbildung eines latenten Schleiers neigen als die kleineren. Sie schließen aus ihren Untersuchungen, daß bei der Emulsionsbereitung eine Substanz vorhanden ist, die die Ausbildung von besonders empfindlichen Zentren bewirken kann, die zunächst aber noch nicht wirksam genug ist, um die Entwickelbarkeit einzuleiten. Andere Moleküle der betreffenden Substanz können von jenen besonders empfindlichen Zentren absorbiert werden und so beim längeren Aufbewahren der trocknen Emulsion diese zur Entwickelbarkeit bringen. Die Verteilung dieser Zentren würde ebenso den Wahrscheinlichkeitsgesetzen folgen, wie die genannten Forscher dies von den normalen Lichtempfindlichkeits-Zentren annehmen. (S. S. 311 und den Originalbeitrag von Sheppard und Trivelli.)

In ähnlicher Weise wie die Gelatine üben auch andere oberflächenaktive Körper, insbesondere das Eiweiß, eine Schutzwirkung auf das Bromsilber aus[2]). Noch eklatanter ist aber die Schutzwirkung vieler Farbstoffe. Sie läßt sich am besten am kolloiden Bromsilber studieren und ich gebe im folgenden meine Versuchsanordnung genauer wieder, weil sie sich gut zu einem ebenso lehrreichen wie einfachen Vorlesungsexperimente eignet.

1) Photogr. Journal, März 1925.
2) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 13 ff.

Die Schutzwirkung der Farbstoffe ist besonders auffällig gegenüber der reifenden Wirkung des Ammoniaks innerhalb einer bereits fertig gemischten Lippmannemulsion, sie ist auch sehr allgemein, sowohl bei basischen wie auch bei sauren Farbstoffen und auch unabhängig von dem Ladungssinne des Bromsilbers.

Es kommt nur darauf an, daß der Farbstoff in nicht zu kleiner Menge verwendet wird. Die Versuche können bei hellem Lampenlichte, mit einiger Vorsicht sogar bei Tageslicht ausgeführt werden.

Zu je 200 ccm einer 5 prozentigen Lösung von Gelatine werden 7,2 ccm 10 prozentiger KBr-Lösung bzw. 10 ccm 10 prozentiger Silbernitratlösung gegeben. Die Silbersalzgelatine wird dann bei

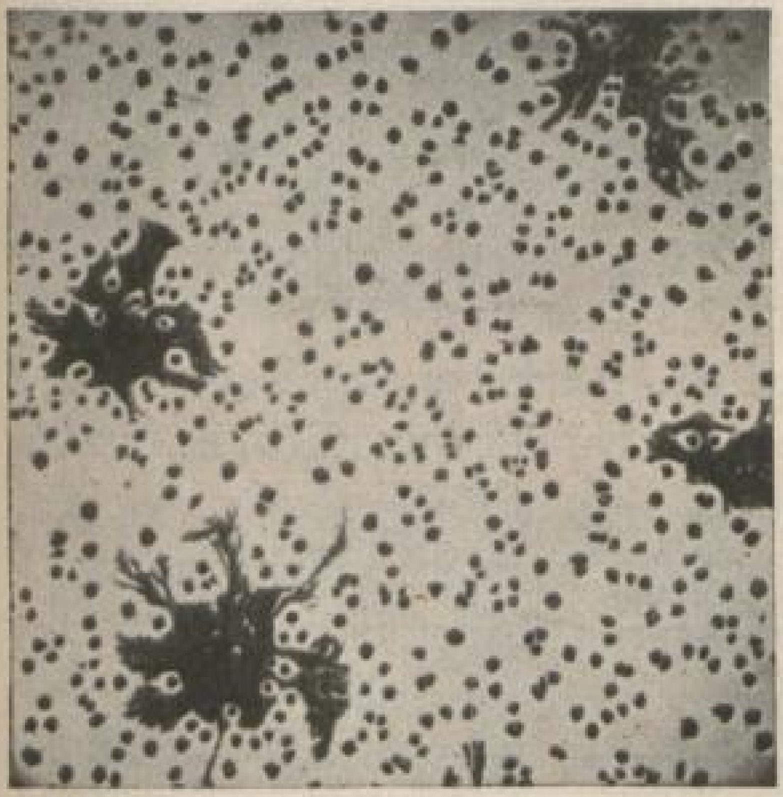


Abb. 6.

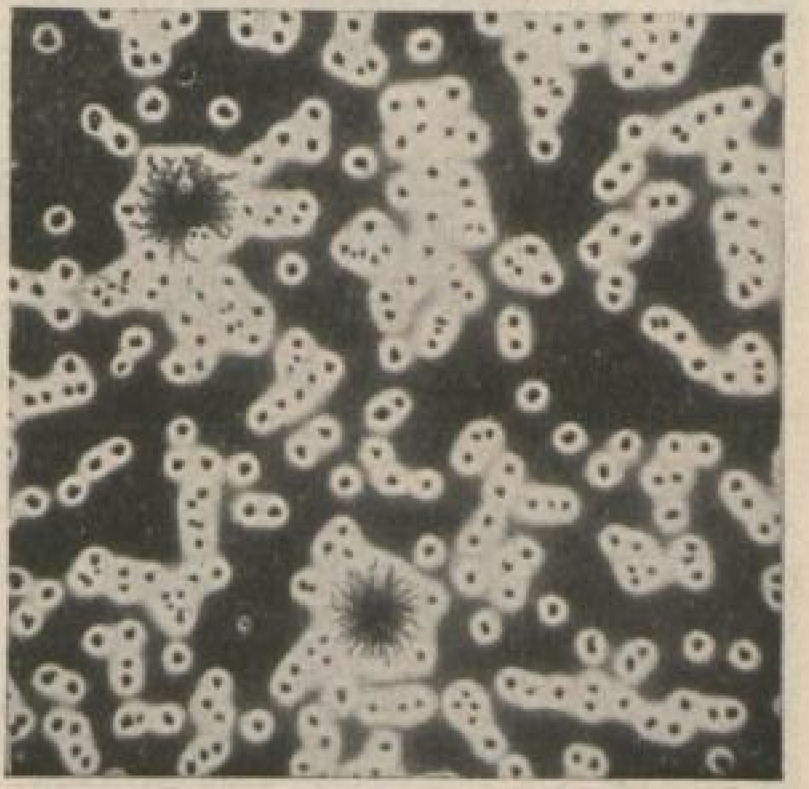


Abb. 7.

Verzögerung der Kornreifung durch Farbstoffe. Abb. 6 ungefärbt, Abb. 7 mit Pinachrom gefärbt.

45° beider Lösungen in einem Gusse zu der Bromsalzgelatine zugefügt. Von den so entstehenden hochdispersen Emulsionen werden für jeden Versuch 100 ccm mit 10 ccm Farbstofflösung 1:1000 versetzt und dann 0,5 ccm konz. Ammoniak zugegeben.

Während nun die farbstoffreie Emulsion sofort nach dem Zusatze des Ammoniaks trübe und in wenigen Minuten in Reagenzrohrschichtdicke ganz undurchsichtig wird, verhindern die Farbstoffe die Reifung des Bromsilbers auch bei 24 stündigem Stehen der Emulsion bei Zimmertemperatur so gut wie vollständig, die Mischungen bleiben klar durchsichtig. Folgende Farbstoffe geben ausgezeichnete Resultate: Erythrosin, Rhodamin, Pinachrom, Pinazyanol, Orthochrom T, Pinachromviolett, Pinaverdol, Isochinolinrot,

Dizyanin, Äthylzyanin, Kristallviolett, Fuchsin, Methylenblau, Phenosafranin, Säureviolett. Mikrophotogramme über den Einfluß von schützenden Farbstoffen auf die Reifung des Kornes fertiger Trockenplatten gab ich wieder Kolloid-Zeitschr. **19.** 21. (1916.) Sie seien auch hier reproduziert (Abb. 6 und 7). Sie wurden in folgender Weise gewonnen.

Bromsilberdiapositivplatten, die sehr stark mit Pinachrom angefärbt worden waren, wurden unbelichtet neben ungefärbten Kontrollplatten über Petrischalen gelegt, die bis fast zum Rande mit Ammoniak (0,91) gefüllt waren. Bei der Langsamkeit der Wirkung des Ammoniakdampfes kann hier nicht gleichzeitig das ganze Bromsilber gelöst werden, sondern es tritt eine durch viele Stunden hindurch zu verfolgende Reifung des Bromsilbers zu verhältnismäßig großen Kristallen ein. Diese erfolgte nun bei den gefärbten Schichten viel langsamer als bei den ungefärbten. Nach etwa einer halben Stunde ist die ungefärbte Platte bereits infolge der Kornvergrößerung transparent geworden, während auf der Pinachromplatte davon noch nichts zu bemerken ist. Auch beim weiteren Fortgange des Umkristallisationsprozesses, der bei der ungefärbten Platte in ca. 12 Stunden beendet war, zeigte sich stets ein sehr starkes Zurückbleiben der gefärbten Platte. Die beiden Mikrophotogramme geben die durchschnittlichen Strukturen der beiden Platten nach 12 Stunden bei ca. 40facher Vergrößerung wieder: Abb. 6 ist die ungefärbte, Abb. 7 die gefärbte Platte. Die gefärbte Schicht hat noch größere Partien relativ feinkörnigen Bromsilbers, das sich in dem Bilde in gleichmäßig dunklen Flächen ohne hier erkennbare Kornbildung darstellt. Einzelne großere dendritische Aggregate finden sich auf beiden Bildern.

Sehr interessant ist auch die von W. Reinders[1]) genauer studierte und mit schönen Mikrophotogrammen ausgestattete Arbeit: „Die Absorption von Farbstoffen, Eiweißkörpern und andern organischen Verbindungen im kristallisierten Silberchlorid.“ Reinders fand bei der Auskristallisation einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber, daß die Chlorsilberkristalle in vielen Fällen vollständig deformiert wurden, daß die Kristalle also durch die Absorption der Farbstoffe gezwungen werden, in einzelnen bevorzugten Richtungen zu wachsen, während das Wachstum in andern Richtungen stark unterdrückt ist. Mit Methylenblau und Kongokorinth erhielt

1) W. Reinders, Zeitschr. physik. Chem. Bd. 57, (6) S. 677.

Reinders anstatt der regelmäßigen Chlorsilberoktaeder lange Dendriten. Auch der Verfasser erhielt mit Methylenblauzusatz in verschiedenen kleinen Mengen zu einer gesättigten ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber eine starke Veränderung des Kristallbaues.

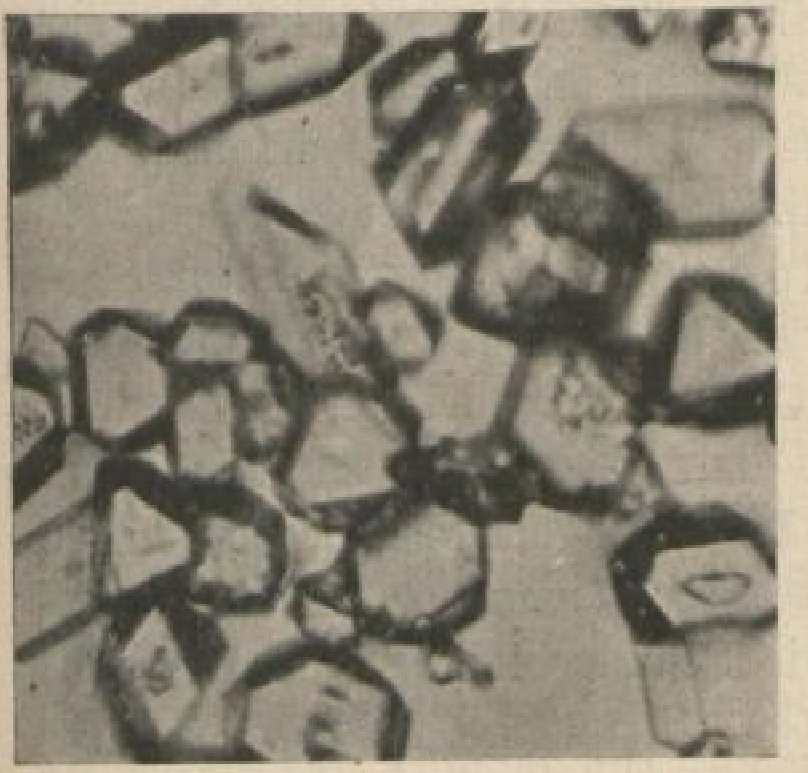


Abb. 8.

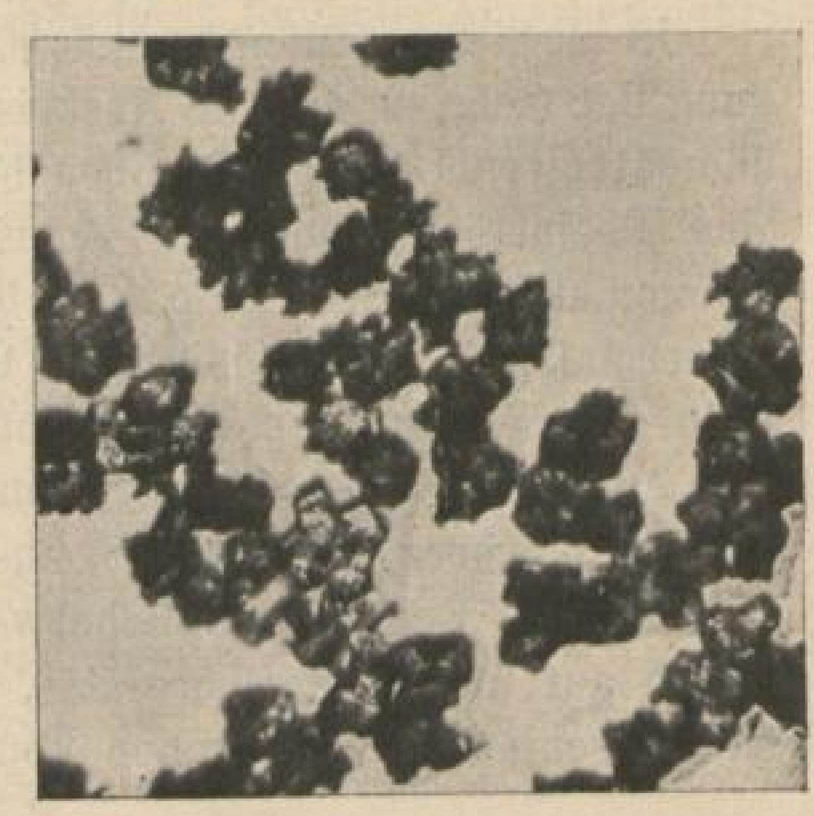


Abb. 9.

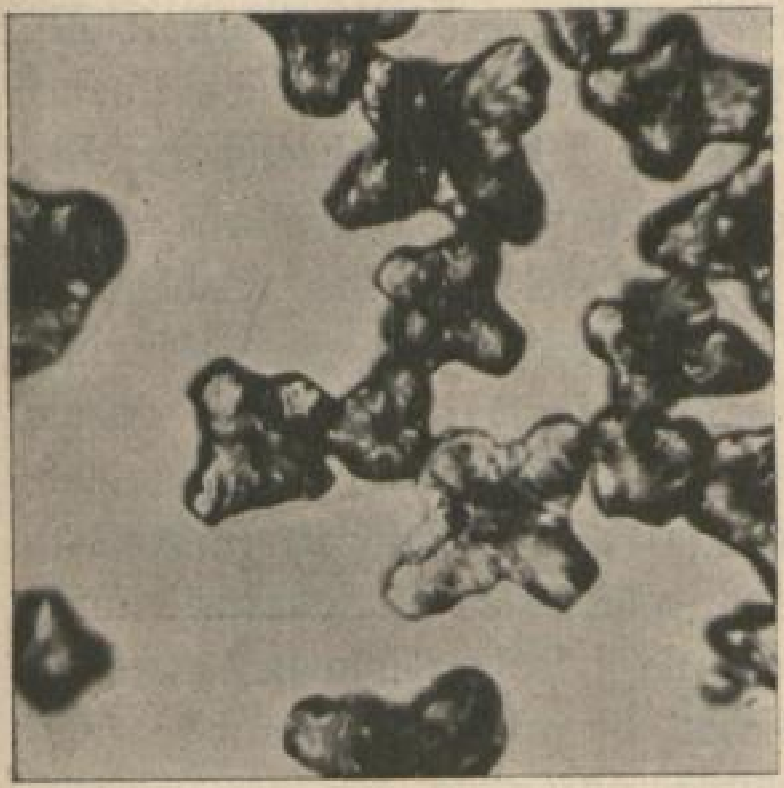


Abb. 10.

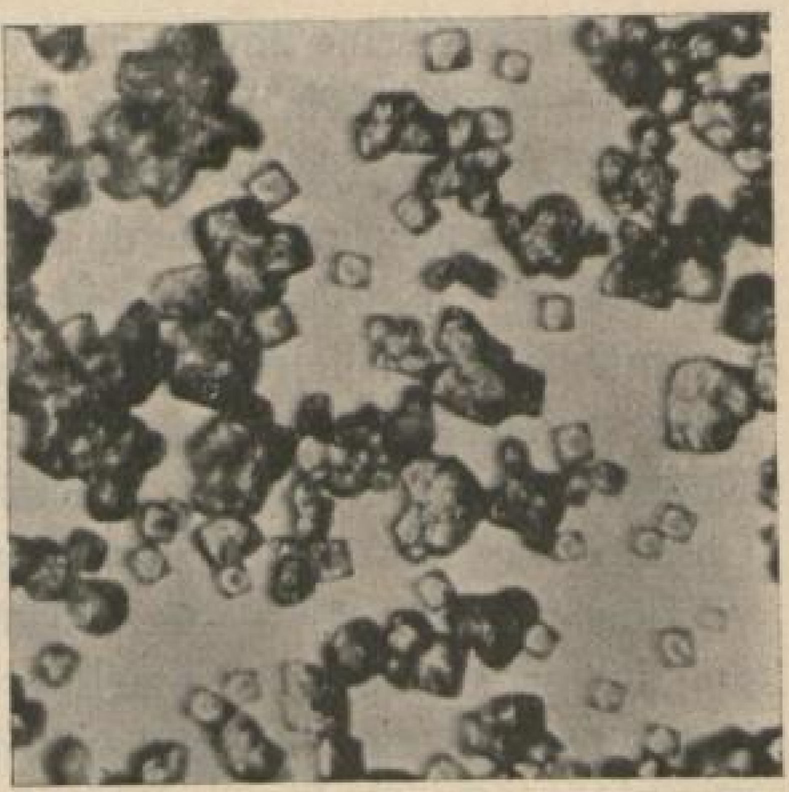


Abb. 11.

Chlorsilber aus ammoniakalischer Lösung kristallisiert (Vergr. 200fach) Abb. 8 aus reiner, Abb. 9—11 aus methylenblauhaltiger Lösung.

Abb. 8 zeigt das reine Chlorsilber, Abb. 9 bis 11 das mit Methylenblau auskristallisierte.

Instruktiv gestaltet sich auch die „Entwicklung“ von Lichtbildern mit Ammoniakdampf (s. S. 252) auf gefärbten und

ungefärbten Platten. In einem bestimmten Stadium des Prozesses befand sich die ungefärbte Platte schon im Endstadium der „Umkehrung“, während die nach der Exposition mit Pinachrom gefärbte noch das erste Stadium nicht ganz durchschritten hatte.

In all diesen Fällen handelt es sich wie bei der schützenden Wirkung der Gelatine auf die Auskristallisation des Silbers aus seiner übersättigten Lösung, die oben bereits berührt wurde, offenbar um eine Beeinträchtigung der Rekristallisation des vorübergehend in Ammoniak gelösten Bromsilbers an den mit Farbstoff gewissermaßen „verunreinigten“ Kristalloberflächen, also um eine Keim-„Vergiftung“ im Sinne von G. Bredig bei der Katalyse [1]).

Aus den Farbstoffabsorptionen darf man auch schließen, daß die Farbkörper die Gelatine aus der Halogensilberkornoberfläche verdrängen, worauf möglicherweise auch manche Farbstoffreaktionen auf die Bromsilberplatte, wie Schleierbildung und Entwicklungsbeschleunigung beruhen könnten. S. auch S. 344.

Über die Schutzkolloidwirkung von Eiweiß, Kasein, Gummiarabikum und Dextrin, sowie das Verhalten gemischter Schutzkolloide gegenüber dem Halogensilber findet man Angaben in dem Buche des Verfassers „Photogr. Probleme“ (Halle 1907). Während das Eiweiß bedeutend stärker gegen die Koagulation und die Ostwald-Reifung schützt als die Gelatine, ist die Schutzwirkung des arabischen Gummis beträchtlich geringer, noch geringer aber die des Dextrins. Nicht uninteressant ist auch, das nach Zsigmondy auch durch Kochen der Gelatine die Schutzwirkung gegenüber dem kolloiden Golde erhöht wird [2]), sowie daß gefaulte, d. h. durch Bakterien verflüssigte Gelatine eine bedeutend stärkere Schutzwirkung gegenüber kolloidem Bromsilber zeigt als frische Gelatinelösung [3]). Das Verhalten des arabischen Gummis ist besonders eklatant gegenüber dem Quecksilberjodid, wie weiter unten S. 71 näher ausgeführt werden wird. Auch das Jodsilber wird durch Gummilösung viel weniger stark geschützt als die Gelatine, was sich unter Umständen auch darin äußert, daß Jodsilber in Gummi emulgiert, be-

---

1) S. auch W. Reinders, Kolloid-Zeitschr. **9.** 12. 1911; W. Reinders u. C. J. van Nieuwenburg, Kolloid-Zeitschr. **10.** 36. 1912; Z. phys. Chem. **77.** 6. 677. 1917.

2) Zeitschr. analyt. Chem. Bd. 40, S. 714.

3) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme, S. 15

trächtlich höher lichtempfindlich ist als das unter vorgleichbaren Verhältnissen in Gelatine erzeugte Jodsilber[1]).

In jenen AgJ-Emulsionen werden wahrscheinlich die unauswaschbar adsorbierten Spuren von überschüssigen Jodionen eine beträchtliche Rolle mitgespielt haben und es ist anzunehmen, daß die in Gelatinelösung entstehenden kleineren Körner infolge ihrer größeren Oberfläche mehr von diesen die Empfindlichkeit des Jodsilbers so außerordentlich stark schädigenden Ionen adsorbiert gehalten haben werden als in den Gummiemulsionen mit ihrem größeren Korn.

Bezüglich des Bromsilbers beobachtete ich schon 1903[2]), daß Bromsilbergelatineemulsionen eine 4 bis 5fach höhere Empfindlichkeit zeigten als unter gleichen Verhältnissen hergestellte Emulsionen mit Gummi arabicum als Schutzkolloid. In Rücksicht auf die aufsehenerregenden neuen Untersuchungen von S. E. Sheppard (S. 471) ist es wichtig, hervorzuheben, daß die mit dem vollständig schwefelfreien Gummi und reinem arabinsauren Natron in ammonialkalischer oder auch neutraler Lösung hergestellten Bromsilberemulsionen Platten liefern, die in ihrer Empfindlichkeit nicht sehr erheblich gegen die unter gleichen Verhältnissen mit einer langsam reifenden Gelatine digerierten Bromsilbergelatineemulsionen zurückstanden und daß auch der Rückgang der Empfindlichkeit durch Chromsäurebehandlung durchschnittlich denselben Betrag aufwies wie bei Emulsionen, die mit Gelatine gereift waren.

Da bei Gummireifung nur Silbermetall als Material der empfindlichkeitssteigernden Keime in Betracht kommen kann, so darf man schließen, daß auch bei der Reifung mit Gelatine die Hauptsache in der Bildung von Reduktionsspuren liegt und daß die von Sheppard nachgewiesene günstige Wirkung von Substanzen, die eine Schwefelsilberkeimbildung veranlassen, nur ein sekundäres Moment ist. Da Schwefelsilberkeime die Reduktion einer Silbersalzlösung noch wesentlich leichter auslösen als Silberkeime[3]), so werden sie aller Wahrscheinlichkeit nach auch die reine Reduktionsreifung unter besonders günstigen Umständen beschleunigen. Es scheint mir, daß alle bisher bekannten und auch die von Sheppard neu herangezogenen Tatsachen mit dieser

1) Lüppo-Cramer, a a O. S 45

2) Phot. Korr. 1903, S. 710.

3) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. II. Aufl., S. 47; s. auch dieses Buch S. 336.

Auffassung durchaus im Einklang stehen. Damit soll aber nicht etwa gesagt sein, daß ich die Bedeutung der Sheppardschen Entdeckung unterschätze.

In einer während der Drucklegung dieses Buches erschienenen neuen Arbeit: „Photographic Sensitivity: A Colloid Chemical Problem“[1]) berührt S. E. Sheppard auch die Reduktionskeimbildung gegenüber seiner Schwefelsilberkeimtheorie. Er sagt: „Die erhaltenen Resultate und die vorgeschlagene Theorie schließen eine gewisse Beteiligung von kolloidem Silber bei der Empfindlichkeitssteigerung nicht aus, aber diese ist wahrscheinlich ganz sekundär.“

Eine sichere Entscheidung zwischen diesen beiden Auffassungen ließe sich wohl nur dann herbeiführen, wenn es gelänge, eine Reaktion zu finden, die eine Trennung von Silbersulfid und Silber auch in den Mengen- und Verteilungsverhältnissen gestatten würde, wie sie bei den Reifungskeimen in Betracht kommen können.

Es war oben S. 19 u. f. festgestellt worden, daß Bromsilberemulsionen unter sonst gleichen Umständen um so weniger leicht verschleiern, je kleiner das Korn ist[2]). Diese Versuche wurden nun zunächst weiter ausgedehnt auf Chlorbromsilberemulsionen, da anzunehmen war, daß die chlorsilberhaltigen Emulsionen wesentlich leichter der Verschleierung zugänglich sein würden als reine Bromidemulsionen. Es zeigte sich aber auch hier eine unerwartete Widerstandsfähigkeit gegen die Verschleierung durch Erwärmung, die sicherlich auch nur auf die geringe Korngröße und die damit im Zusammenhang stehende besonders starke Schutzwirkung der umhüllenden Gelatine zurückzuführen ist. Es wurde

1) Colloid Sympos. Monogr., Sonderdruck, S 24.

2) Charles E. Bennett, der zuerst die Empfindlichkeitssteigerung der Bromsilbergelatineemulsion durch Erwärmen entdeckte, dehnte die Reifung seiner Emulsion bei 32° C. (90° F.) auf eine Dauer von 2 bis 7 Tagen aus. (S. E. Sheppard, Gelatin in Photography, Bd. I Rochester N. Y. 1923. S 14). Auch hier wird sicherlich eine außerordentlich hoch disperse Emulsion vorgelegen haben. Da Bennett seine Beobachtung schon 1874 machte, verwendete er wahrscheinlich noch reines Bromsilber, denn die Bedeutung des Jodsilbers für die Bromsilbergelatine wurde erst 1880 von Abney erkannt. Die lange Widerstandsfähigkeit der Benettschen Emulsion gegen die Erwärmung ist daher besonders auffallend. Auch Eder (Dieses Handb. III. 5. Aufl., S. 728, Fußnote 1) beschreibt schon, daß er eine Chlorsilberemulsion bei 35 bis 40° 24 Stunden lang digerierte und dabei mit zunehmender Reifung verschieden gefärbte Bilder erhalten habe.

hierbei gleichzeitig eine Beobachtung gemacht, die mir von großer Bedeutung für unsere Kenntnis des Reifungsprozesses zu sein scheint.

Die Mischung der gewöhnlichen Bromsilberemulsionen wird wohl stets in der Weise vorgenommen, daß der Gelatinelösung zuerst das Haloid und dann das Silbersalz zugefügt wird. Schon wegen der Möglichkeit einer spurenweisen Reduktion des Silbernitrates durch die Gelatine ist dies der gegebene Arbeitsvorgang, bei Ammoniakgegenwart wohl der einzig mögliche.

In einer Vorschrift von Eder und Pizzighelli[1]) für Chlorsilbergelatine findet man nun den umgekehrten Modus, d. h. man soll hier die Chlorsalzgelatine in die Silbersalzgelatine gießen. Wie ich wiederholt beobachtete, ist dieses von der normalen Arbeitsweise abweichende Verfahren gerade bei der erwähnten Vorschrift tatsächlich von Vorteil. Ändert man nämlich unter sonstiger Beibehaltung der Rezeptur von Eder und Pizzighelli die Reihenfolge in der Mischung, so scheiden sich oft in nicht unerheblicher Menge flockige Chlorsilberpartikelchen aus, die sich meist auch bei weiterem Erwärmen und Schütteln der Emulsion nicht mehr zerteilen lassen und die sich im Entwickler schwärzen, also einen punktförmig verteilten Schleier bilden. Derartige Partikelchen von nicht „ordnungsgemäß“ emulgiertem Chlorsilber sind oft so grob, daß man sie schon makroskopisch sehen und daher auch durch einfaches Filtrieren durch Papier beseitigen kann. Ich beschrieb diese Beobachtung in einer weiter unten wiedergegebenen Arbeit: „Über die Rolle der Gelatine in den photographischen Schichten“[2]), in der auch die interessanten Arbeiten von Sheppard und Mees[3]) in dieser Richtung besprochen werden. Die geschilderte Erscheinung erwähnte übrigens auch A. Cobenzl[4]).

Die Reihenfolge in der Mischung der Komponenten ist also offenbar bei der Chlorsilbergelatine nicht gleichgültig und es erschien mir von Interesse, wie sich andere Emulsionen z. B.: Chlorbromsilbergelatine in dieser Beziehung verhalten würden. Ich benutzte folgende Vorschrift: Zu einer 50° warmen Lösung von 30 g Gelatine in 220 ccm Wasser wurde zuerst 10 g Silbernitrat, gelöst

1) Eders Handb. Bd. III, Halle 1903 S 727.

2) Phot Korr. 1912 S. 220. Dieses Buch S 421.

3) S. E. Sheppard und C. E. Kenneth Mees, Investigations on the Theory of the Photogr. Process, London 1907; S. 206.

4) Phot. Rundschau 1914, S. 173.

in 60 ccm Wasser und alsdann eine Lösung von 2,2 g KBr und 4,7 g NaCl in 65 ccm Wasser (beide Lösungen von Zimmertemperatur) in einem Gusse zugegeben [Emulsion A]). Andererseits wurde die analoge Emulsion hergestellt, indem zuerst die Haloidsalzlösung und dann das Silbersalz zugegeben wurde (Emulsion B). Es trat beim Mischen beider Emulsionen vorübergehend eine leichte Koagulation der ganzen Masse ein, die sich aber nach ganz kurzem Schütteln wieder ganz homogen verteilte. Beide Emulsionen wurden sodann in ein Wasserbad von 60° gestellt. Die erste Prüfung der Emulsionen erfolgte nach einstündiger Digestion. Beide arbeiteten glasklar, auch bei der Entwicklung im Metolhydrochinon, B war aber um 20° Eder-Hecht empfindlicher als A. Wurde die Digestion noch weitere 1 ½ bis 2 Stunden fortgesetzt, so blieb A unverändert glasklar, während B tiefschwarz verschleierte. Dieses eigenartige Verhalten wurde zunächst in mehreren Fällen unter Beibehaltung des angegebenen Rezeptes bestätigt[1]).

Nimmt man an — was ja nur bedingt richtig ist —, daß bei der Umsetzung von Brom- und Chlorsalz in gemeinsamer Lösung mit Silbersalzlösung zuerst das ganze Bromsalz in Reaktion tritt, so bestehen die angegebenen Emulsionen aus rund ⅔ Chlorsilber und ⅓ Bromsilber. Sie enthalten aber einen sehr großen Überschuß von NaCl. Es wurden daher auch A- und B-Emulsionen wie oben hergestellt, ohne daß ein erheblicher Überschuß an NaCl zugegen war. Doch änderte dies nichts Wesentliches an dem auffallenden Verhalten, daß B viel höher empfindlich wurde als A und bei langer Digestion in der Wärme vollständig verschleierte, während A ganz klar blieb. Auch Lippmannemulsionen aus reinem Bromsilber zeigten einen ganz analogen Unterschied in der Empfindlichkeit je nach der Mischungsart, d. h., wenn die Bromsalzgelatine in die Silbergelatine gegossen wurde, so wurde eine beträchtlich geringere Empfindlichkeit erzielt als mit der normalen Mischungsart.

Reine Chlorsilbergelatine zeigte ganz ähnliche Verhältnisse. Ich benutzte folgende Vorschrift: Zu einer 50° warmen Lösung von

1) Wie K. Kieser (Phot. Industrie 1925, Nr. 8) in einem Artikel: „Die einfachste Gaslichtemulsion" hervorhebt, braucht man im allgemeinen derartige Emulsionen nicht zu waschen. Ein Auswaschen ist natürlich bei ammoniakalischer Emulsion unbedingt erforderlich, aber auch an Halogensilber reichere neutrale Emulsionen müssen gewaschen werden, da die auskristallisierenden Salze sonst Störungen anrichten.

30 g Gelatine in 300 ccm Wasser wurden stets in einem Gusse 10 g Silbernitrat gelöst in 100 ccm Wasser und 5 g NaCl, gelöst in 65 ccm Wasser zugegeben; in dem einen Falle (A) zuerst das Silbersalz, im anderen (B) zuerst das Chlorid. Die Emulgierung erfolgte in beiden Fällen ohne Ausscheidungen von Flocken und ohne Koagulation. Nach $1\frac{1}{2}$stündiger Reifung bei 60° zeigte B 16 bis 18° mehr als A bei völliger Klarheit beider, auch bei Entwicklung in Metolhydrochinon. Nach einer weiteren Stunde war B total verschleiert, während A immer noch unverändert klar war[1]).

Unterschiede in der Korngröße konnten bei keinem der oben geschilderten Emulsionspaare mit Sicherheit festgestellt werden. Die latenten Unterschiede können also wohl nur auf der inneren Struktur der Halogensilberteilchen beruhen, die sich im Moment der Emulgierung ausbildet und deren Folgen für die Bildbildung nicht durch die weitere Reifung verwischt werden, nicht einmal in dem zuerst beschriebenen Falle, in dem ein so großer Überschuß von NaCl zugegen war.

Zur Erklärung dieses Verhaltens muß man wohl annehmen, daß das Halogensilber in dem kurzen Augenblicke seiner Entstehung schon sehr stark von intragranulären Reifungsvorgängen beeinflußt wird. Bei den B-Emulsionen entsteht jedes Brom- bzw. Chlorsilberteilchen sofort in einem Überschuß von Haloidsalz, während bei den A-Emulsionen zu Anfang ein Silberüberschuß vorhanden ist. Nun erfolgt eine Kornvergrößerung des kolloiden Bromsilbers am raschesten bei Überschuß von Bromsalz, sie findet zwar langsam auch ohne diesen statt, wird aber durch einen Überschuß von Silbernitrat verhindert[2]). Sehr charakteristisch tritt diese Abhängigkeit der Halogensilberbildung von einem Überschuß der Komponenten bei einer Versuchsanordnung hervor, die ich zum

---

1) Vor kurzem hat R. Jahr (Hauptversammlg. d. Ver. Deutsch. Chemiker, Nürnberg 1925; Phot. Industrie 1925, S. 1010) das von dem verstorbenen Hans Lehmann angewendete Verfahren zur Herstellung kornloser Emulsionen bekanntgegeben, mit denen Lehmann seine ausgezeichneten Aufnahmen nach dem Interferenzfarbenverfahren (s. Eders Jahrb. 1908, S. 157) erzielte. Es ist im Zusammenhange mit den oben gegebenen Ausführungen interessant, daß Lehmann die Bromsalzgelatine in die Silbersalzgelatine gießt, wahrscheinlich, weil auch er beobachtet haben wird, daß auf diese Weise die kornvergröbernde Reifung vermieden wird.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 90.

Nachweis von Chloridspuren in der Gelatine angab[1]). Diese offenbar im Moment der Emulgierung vorhandene Verschiedenheit in der Bromsilberbildung hat nun wahrscheinlich zur Folge, daß in den B-Emulsionen die „Primärteilchen" nach der Nomenklatur von W. Mecklenburg[2]) mehr miteinander verschweißt sind und wohl auch weniger Gelatine einschließen, als in den A-Schichten. Die Primärteilchen wirken hier also ganz ähnlich wie größere „Sekundärteilchen", die eigentlichen mikroskopisch erkennbaren „Körner", deren Lichtempfindlichkeit und Neigung zur Schleierbildung ceteris paribus ja auch mit der Größe zunimmt. Es möge in dieser Beziehung noch eine bemerkenswerte Äußerung von C. E. Kenneth Mees[3]) über den „qualitativen Unterschied" zwischen wenig und hochempfindlichen Emulsionen zitiert werden.

Mees sagt: „Der Unterschied mag darin bestehen, daß in den wenig empfindlichen Schichten die Körner aus einem Netzwerk von Kristallen bestehen, das Gelatine enthält, während in den hochempfindlichen die Gelatine reinlicher (distinctly) von den Kristallen getrennt ist, so daß in den wenig empfindlichen Schichten jeder Kristall, der einen Teil des Kornes bildet, durch Lichtwirkung entwickelbar gemacht werden muß, während das große Korn der hochempfindlichen Emulsion nur einen Punkt beansprucht, von dem aus es durchgreifend entwickelt werden kann . . ."

In diesem Sinne äußern sich auch Trivelli und Sheppard[4]) wie folgt: „Es ist ebensogut möglich, daß der wichtigste Faktor bei der Reifung in einer Umkristallisation besteht, die auch eine Reinigung des Halogensilbers in sich schließt."

Aus den oben mitgeteilten Versuchen über den Einfluß der Mischungsart der Chlorbromsilberemulsion ging hervor, daß auch selbst bei einem großen Überschuß an NaCl der ursprünglich vorhandene Unterschied nicht etwa im weiteren Verlaufe der Reifung verdeckt wird. Ähnliches zeigte sich auch noch besonders deutlich bei einem analogen Versuche mit reiner Bromsilberemulsion, bei

1) Kolloid-Zeitschr. 5. 249. 1909.

2) Z. anorg. Chem. 74. 207—280. 1921. Über diese verschiedenartigen Gebilde, die Primär- und Sekundärteilchen oder nach Zsigmondys Nomenklatur die Protone oder Monone einer-, die Polyone andererseits, die wahrscheinlich in den photographischen Emulsionen eine größere Rolle spielen als man bisher annahm, vgl. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl. Leipzig 1925. S. 40 u. f.

3) Abr. Scientif. Publ. Research Labor. Eastman Kodak Co, Rochester N. Y. 1913/14, S. 75.

4) The S lver Bromide Grain of Photogr. Emulsions. Rochester 1921. S. 55.

der mit einem dem NaCl in dem erst erwähnten Versuche äquivalenten Überschuß an KBr gearbeitet wurde. Infolge der viel größeren Löslichkeit des AgBr in KBr-Lösung erfolgte hier in 4 bis 5 Stunden bei 65° langsam eine Reifung zu gut ausgeprägten Kristallen von der Größe des Kornes hochempfindlicher Trockenplatten des Handels. Die Kristalle von B waren keineswegs größer als die von A, die Empfindlichkeit von B war aber bedeutend höher, wenn auch in bezug auf den Schwellenwert nur um kaum mehr als 20° Eder-Hecht, aber die Gesamtdeckung des Bildes von B übertraf die von A um ein mehrfaches. An sich waren diese Platten noch recht wenig empfindlich, weil natürlich der große KBr-Überschuß bei der Reifung in neutraler Lösung die reduzierende Wirkung der Gelatine, also die Reduktionskeimbildung in derselben Weise hindert, wie er die Entwicklung in einem schwachen Reduktionsmittel verzögert. Es ist aber besonders bemerkenswert, daß auch die Ausbildung zu großen Kristallen nicht bewirkte, daß der ursprünglich durch die Art der Mischung gegebene Unterschied sich ausglich.

Es sei noch kurz auf die Möglichkeit hingewiesen, daß man an einen Zusammenhang der geschilderten Unterschiede mit der von K. Fajans und W. Frankenburger[1]) genauer studierten Abhängigkeit der (direkten) Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers von der adsorbierten Ionenart denken könnte. Man könnte vielleicht annehmen, daß die einmal im Innern des Kornes eingeschlossenen Primärteilchen durch den weiteren Zusatz der einen Ionenart nachträglich nicht mehr umgeladen werden könnten. Indessen haben wir bei den Versuchen der genannten Forscher ja gerade die umgekehrten Verhältnisse in den Folgen der Ladung für die Lichtempfindlichkeit: das Bromsilber, das mit Ag-Ionen an seiner Oberfläche bedeckt ist, zeigt die größere Lichtempfindlichkeit. Der von mir angedeutete Erklärungsversuch durch intragranuläre Reifungsvorgänge scheint mir daher berechtigter.

Es wurde oben auf S. 11 eine Nebenerscheinung erwähnt, die bei der Behandlung von verschieden lange digerierten Teilen ein und derselben Bromsilberemulsion mit Chromsäuremischung auftrat. Es hatte sich in zahlreichen Fällen, die sich später noch mehrten, gezeigt, daß ein länger digerierter viel höher empfindlicher Teil (B) durch diese Behandlung erheblich mehr an Empfindlichkeit einbüßte als die Ausgangsemulsion A. Ich deutete schon kurz an, daß es sich hier um einen Fall der anomalen

1) K. Fajans, Zeitschr. f. Elektrochem. 1912, Nr. 23/24; W. Frankenburger, Zeitschr. phys. Chem., Bd. CV, S. 273—328. Dieses Buch Kap. XV.

Adsorption handeln könnte, eine Auffassung, die sich mir bei den weiteren Versuchen und Erwägungen bis zur Überzeugung aufdrängte.

Anschließend an die grundlegenden Untersuchungen von W. Biltz und H. Steiner[1]) über ähnliche Erscheinungen bei Farbstoffen und Bakterien, die von den genannten Forschern als anomale Adsorption bezeichnet worden waren, hatte ich in einer Arbeit: „Über anomale Adsorption und die Farbe bei den Photohaloiden“[2]) festgestellt, daß auch bei der Adsorption des Silbers im Bromsilber eine ähnliche „anomale Adsorption“ in recht prägnanter Weise in die Erscheinung tritt. Sie äußert sich hier in der Art, daß nur eine bestimmte kleine Menge von kolloidem Silber vom Bromsilber so fest adsorbiert wird, daß es gegen Oxydationsmittel widerstandsfähig ist. Geht diese Menge über ein bestimmtes von der Struktur des Bromsilbers abhängiges geringes Maß hinaus, so wird nicht nur nicht mehr Silber adsorbiert, sondern es tritt sogar das umgekehrte ein: die koagulierten stark silberhaltigen Gemische der Sole von Bromsilber und Silber bilden bei der Behandlung mit Salpetersäure nicht mehr das intensiv rote bis violette Photobromid, sondern es tritt unter Umständen sogar völlige Entfärbung ein

Ich erklärte a. a. O. diese Erscheinung so, daß die in den Zwischenräumen des Bromsilbergels eingeschlossenen Silberteilchen, wenn sie in größerer Menge vorhanden sind, gegen die Zusammenschrumpfung des Bromsilbers wirken und dadurch den Widerstand des Photobromids gegen chemische Angriffe vermindern.

Auch die bekannte und unlängst wieder von mir besprochene Tatsache[3]), daß die Verringerung der Lichtempfindlichkeit einer Bromsilberplatte durch Oxydationsmittel einen beträchlich größeren Betrag annimmt, wenn die Platte schon vorher ziemlich stark belichtet war, also bereits Silber enthielt, gehört wohl in das Gebiet der anomalen Adsorption. Ferner dürfte die praktisch benutzte Gradationsänderung bei Entwicklungspapieren durch ein Bichromatvorbad vor der Hervorrufung, der sogenannte Sterry-Effekt[4]) ähnlich zu deuten sein

Jedenfalls scheinen mir die bekannten Fälle der anomalen Adsorption ein Licht auf das abnorme Verhalten der oben als B-Emulsion bezeichneten Schichten zu werfen Vielleicht wird man gegen eine derartige Erklärung der Tatsache, daß die weiter gereifte B-Emulsion mehr Silber bei der Behandlung mit Chromsäure verliert als die A-Platte, geltend machen, daß es sich doch in diesem Falle nur um ganz minimale Spuren von Silber handeln könne, die doch noch nicht in das Gebiet einer anomalen Adsorption wie bei den synthetischen Photobromiden fallen könnten. Darauf könnte man aber erwidern, daß es, wie in allen ähnlichen Fällen, hier nicht so sehr auf bestimmte prozentuale Gewichtsmengen wie auf die ganz spezifische Art der Adsorption des Silbers an der Oberfläche eines Bromsilberkristalles ankommt. Schon die starke Verschiedenheit im Verhalten der vorher bereits ausgeflockten Bromsilbergele gegen kolloides Silber einerseits, der durch gemeinsame Koagulation der Sole der beiden Komponenten entstehenden andererseits in meiner zitierten Untersuchung zeigte, daß es bei der anomalen Adsorption vor allem auf die Strukturverhältnisse des adsorbierenden Mediums ankommt. Bei der oberflächlichen Re-

1) Kolloid-Zeitschr. **17.** 113. 1910.

2) Kolloid-Zeitschr. **8.** 97. 1911.

3) Phot. Industrie 1924, Nr. 34.

4) Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1915, S. 428, daselbst frühere Literatur.

duktion der Bromsilberkristalle einer gereiften Emulsion durch die Gelatine findet das Silber natürlich bei weitem nicht in dem Maße die Möglichkeit einer gegen Oxydationsmittel schützenden Photohaloidbildung. Es scheint mir wohl vorstellbar, daß schon bei den geringen Mengen von Silber, die während der weiter getriebenen Reifung der B-Emulsion sich bilden, derjenige Punkt eintritt, bei dem das silberlösende Agens gerade wegen der etwas größeren Silbermenge mehr Silber herauslösen kann als aus der A-Schicht.

Unter den bisher besprochenen Emulsionsarten nehmen die vom Typus der Lippmannemulsion eine besondere Stellung ein, insofern als bei der Reifung des höchstdispersen Bromsilbers auch stets eine auf der intermediären Lösung beruhende unverkennbare Vergrößerung des ursprünglichen Kornes (sogenannte Ostwald-Reifung) eintritt. Diese ist schon ohne mikroskopische Untersuchung an der beim Erwärmen bald eintretenden Trübung der ursprünglich ganz klar durchsichtigen Emulsion zu erkennen. Die Trübung wird hier allerdings nie etwa so stark, daß Platten normaler Schichtdicke nicht noch stark durchscheinend blieben.

Erhitzt man Lippmannemulsionen mit einem Gehalt von 3 % AgJ 20 Stunden lang bei etwa 60°, so erhält man, wie oben mitgeteilt, Empfindlichkeitssteigerungen auf etwa das 2000 bis 3000-fache der ursprünglichen. Behandelt man nun derartig gereifte Schichten mit Chromsäuremischung, so ist der Empfindlichkeitsrückgang von derselben Größenordnung wie bei den früher erwähnten hochempfindlichen: bei der Bestrahlung im diffusen Tageslichte unter Eder-Hecht-Skalen von wenigen Minuten zeigte die ursprüngliche Emulsion 80°, nach der Behandlung mit Chromsäure nur mehr 44° Eder-Hecht, während die ungereifte auf diese Einwirkung überhaupt kaum reagierte. Die Verminderung der Lichtempfindlichkeit kann auch hier wohl nur der Zerstörung der Reduktionskeime zur Last gelegt werden.

Wurden nun die gereiften Schichten neben den ursprünglichen ungereiften der gleichen oxydativen Behandlung unterworfen, so zeigte die gereifte Lippmannemulsion noch 30 Grade E.-H. mehr als die ungereifte, während bei früheren Versuchen mit weniger feinkörnigen Emulsionen die gereiften nach der Zerstörung ihrer Reduktionskeime niemals mehr eine höhere Empfindlichkeit gezeigt hatten als die ursprünglichen. Die Differenz von 30° E.-H. in der Empfindlichkeit der gereiften kornlosen Emulsion gegenüber ihrem Ausgangsmaterial nach der Chromsäurebehandlung muß also wohl auf die höhere

Lichtabsorption in der trüben Schicht zurückgeführt werden, einen Faktor, der in diesem Dispersitätsgebiete eine sehr große Rolle spielt, während der Verschiedenheit der Lichtabsorption in Emulsionen normaler Korngröße wohl nur eine sekundäre Bedeutung mehr zukommt.

Bezüglich der Lichtabsorption sei hier folgendes eingeschaltet. Draper[1]) sprach schon Mitte des vorigen Jahrhunderts den Satz aus: „Bei jeder durch Licht verursachten chemischen Veränderung eines Körpers werden gewisse Strahlen von bestimmter Wellenlänge absorbiert und ohne Absorption ist überhaupt keine photochemische Veränderung möglich.“ Eder bemerkt a. a. O. hierzu: „Es wäre ganz falsch, wenn man den Draperschen Satz: „Jeder lichtempfindliche Körper absorbiert Licht“, umkehren wollte, wie dies z. B. Grebe in seiner „Dynamik der Photochemie“ 1895 getan hat, welcher sagte: „Jeder Körper, welcher Licht absorbiert, ist (photochemisch) lichtempfindlich.“ Daß es unzulässig ist, in dieser Weise den Draperschen Satz umzukehren, besprach Eder ausführlich Phot. Korr. 1895, S. 264.

Messungen über rein optische Absorptionen sagen daher auch nichts über den chemisch absorbierten bzw. ausgenutzten Teil der Lichtenergie aus. Ein naheliegendes, aber anscheinend nicht immer genügend beachtetes Beispiel bieten hier die hochgereiften Bromsilberemulsionen, die durch oxydative Behandlung ihre Keime und damit die photographische Empfindlichkeit in hohem Maße einbüßen, ohne daß aber dabei die optisch meßbare Lichtabsorption irgendwie verändert wird. Auch die die spektrale Absorption des Bromsilbers im chemisch-photographischen Sinne total verändernde Anfärbung mit Sensibilisatoren kann so schwach sein, daß die optisch meßbare Lichtabsorption des Bromsilbers dadurch nicht im geringsten verändert wird.

Die wohl hauptsächlich der erhöhten Lichtabsorption zuzuschreibende Reifung, die an der Zunahme der Trübung ohne weiteres zu erkennen ist, spielt besonders bei den Chlorsilberemulsionen für den Auskopierprozeß eine Rolle. Reduktionskeimbildungen kommen bei diesen Reifungen, trotzdem leicht lösliche Silbersalze zugegen sind, wohl weniger in Betracht, weil immer in ziemlich

1) Draper, zitiert nach Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 41.

stark saurer Lösung gearbeitet wird; bei Kollodiumemulsionen sind sie ganz ausgeschlossen. Einige Angaben über die Reifung solcher Emulsionen, deren Einfluß auf die Anlauffarbe und die Bedeutung des Bromsilbers im Auskopierprozeß findet man in einer älteren Arbeit des Verfassers[1]).

Im Verhältnis zu der großen Literatur über die Reifung des Bromsilbers in ihren höheren Stadien ist das gleiche Gebiet des höchstdispersen Halogensilbers, wie es vor allem im Auskopierprozeß vorliegt, erst sehr wenig bearbeitet. Die anscheinend größere Kompliziertheit der Probleme im ersteren Falle mag ein Grund gewesen sein, daß die Forscher von ihnen mehr angezogen wurden, vielleicht gibt aber auch die experimentelle Schwierigkeit, daß man mit dem gewöhnlichen Mikroskop die Beobachtungen im Stadium der höchsten Dispersität nicht mehr mit genügender Sicherheit anstellen kann, eine Erklärung für die auffallend geringe Beachtung der Vorgänge auf diesem Gebiete. Ich verweise hier außer auf Eders Handbuch[2]) nur auf eine neuere zusammenfassende Arbeit von F. Formstecher[3]) sowie eine eigene Veröffentlichung, die die ältere Literatur mit heranzieht[4]).

Einen besonderen Standpunkt in bezug auf den Auskopierprozeß nehmen neuerdings Fr. Weigert und W. Schoeller[5]) ein. Diese Forscher stellten analytisch fest, daß in den Auskopierschichten das Chlorsilber selbst nur wenig zur photochemischen Schwärzung beiträgt und daß praktisch nur die überschüssigen Silbersalze als Quelle für das im Lichte ausgeschiedene Silber in Betracht kommen. Sie schließen daraus, daß das Chlorsilber weder selbst lichtempfindlich sei, noch in merklicher Menge das Silber liefere, aus dem das photographische Positiv besteht. Lichtempfindlich sei lediglich das metallische kolloide Silber, das natürlich in frischen unbelichteten Emulsionen nur in verschwindender Menge als Verunreinigung vorkomme. Wie es mit reinem bindemittelfreiem Chlorsilber steht, das sich doch auch im Lichte stark färbt, wird von Weigert und Schoeller unerörtert gelassen.

Daß das Chlorsilber sich in Gegenwart von löslichen Silbersalzen viel stärker schwärzt als in reinem Zustande, ist sehr lange bekannt. Von dieser Tatsache zu der Theorie, das Chlorsilber sei an sich überhaupt nicht licht-

1) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 54 u. f.

2) Eder, Die photogr. Kopierverf. m. Silbersalzen, Halle 1887; Neuauflage von Bd. II dieses Handbuches, herausgegeben von Fr. Wentzel 1926.

3) Atelier d. Photogr. 1916.

4) Phot. Industrie 1913, S. 1627.

5) Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wiss. 1921, XXXIX, S. 641; nach Versuchen von W. Schoeller, Inaug.-Diss. Leipzig 1921: „Zur Photochemie des photograph. Auskopierprozesses.“

empfindlich, ist aber ein großer Schritt, zumal die Rolle der löslichen Silbersalze als chemischer Sensibilisatoren, d. h. halogenabsorbierender Substanzen schon sehr frühzeitig ganz plausibel gedeutet wurde und seitdem nie ein Anlaß vorlag, an der Richtigkeit dieser naheliegenden Erklärung zu zweifeln. Man hat immer angenommen [1]), daß das Wachsen der Silberteilchen im Auskopierprozeß auf Kosten der organischen Silbersalze erfolge, derart, daß das abgespaltene Chlor an der Kornoberfläche des Chlorsilbers durch Reaktion mit den Silbersalzen wieder neues Chlorsilber bilde, das sich dann weiter zersetze und so fort. Diese Annahme steht nicht nur mit allen früher bekannten Tatsachen, sondern auch mit den Schoellerschen Analysen im besten Einklang. Es handelt sich um einen Spezialfall der chemischen Sensibilisation durch die Silbersalze, für die sich auch zahlreiche andere Körper eignen, die kein Silber zu enthalten brauchen, wenn sie nur Chlor absorbieren.

Wenn also auch Weigert und Schoeller offenbar darin zu weit gehen, daß sie dem reinen Chlorsilber an sich die Lichtempfindlichkeit absprechen und alles dem Silber zuschreiben wollen, so kann man doch nach allem nicht bestreiten, daß die Lichtempfindlichkeit der Silberhaloide, zumal bei nachfolgender Entwicklung, durch bereits von der Reifung her in ihnen vorhandene Spuren von Silber in einem so hohen Grade erhöht werden kann, daß demgegenüber andere Einflüsse wie z. B. die reine Kornvergrößerung, zurücktreten. Gerade aber beim Auskopierprozeß tritt wie schon erwähnt, eine Reifungsreduktion wohl nur in seltenen Fällen ein, wenn auch das erste einmal durch Belichtung entstandene Silber als ein „Autosensibilisator" (Weigert a. a. O. S. 644) für den weiteren Fortgang des Schwärzungsprozesses wirkt und vor allem die spektrale Empfindlichkeit verbreitert (Becquerel-Effekt) [2]).

Zu den Versuchen von Weigert bemerkt neuerdings A. Steigmann [3]): „Höchste Beachtung verdienen auch die Versuche von F. Weigert mit linear polarisiertem Licht, die erkennen lassen, daß die Photochloride sehr lichtempfindlich sind, indem sie schon auf Belichtungszeiten von $\frac{1}{100}$ Sekunden ansprechen. Wir dürfen uns angesichts der Weigertschen Versuche mit Recht fragen: Ist das Silber, das als optischer Sensibilisator bekannt ist, lichtempfindlicher als das Halogensilber? Oder existiert in der Adsorptionsverbindung, die wir als Photohaloid bezeichnen, in geringsten Spuren eine sehr labile komplexartige Verbindung, die gegenüber dem Normalhalogensilber ein Plus an Silber hat, also den hypothetischen Subhaloiden ähnelt, und ist es vielleicht diese Verbindung, bzw. das durch ihren Zerfall entstandene stark desorientierte Halogensilber, das Träger der hohen Lichtempfindlichkeit ist?"

Nebenbei bemerkt haben Weigert und Schoeller gerade nur unter der Annahme, daß gar nicht das Chlorsilber selbst, sondern lediglich das metallische

---

1) Eder, Handb. Bd. IV, 2. Aufl. Halle 1899, S. 17.

2) Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, S. 269, 339, 579; 1911, S. 270; 1913, S. 61. Phot. Rundschau 1913, S. 107. Phot. Industrie 1915, S. 295; 1916, S. 283; daselbst frühere Literatur.

3) Die Photogr., Stäfa-Zürich, 1926, S. 8.

Silber in den Chlorsilbermizellen lichtempfindlich sei, geglaubt, das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz wenigstens einigermaßen befriedigend bestätigen zu können. Da aber ihre Prämisse, daß das Chlorsilber gar nicht lichtempfindlich sei, offenbar zu weitgehend ist, so trifft wohl auch auf den Auskopierprozeß die Äußerung von Schoeller (l. c. S. 59) zu, daß das Einsteinsche Gesetz bei den meisten realen photochemischen Reaktionen infolge von sekundären Ursachen und von Komplexbildung nicht bestätigt werden kann. Man vergleiche hierzu auch Äußerungen von The Svedberg[1]), sowie in diesem Buche S. 293, die S. 534 wiedergegebenen Äußerungen von Sheppard und Wightman über die Bedeutung der Reduktionskeime für die Anwendung der Quantentheorie auf den photographischen Prozeß, wie die ausführliche Arbeit von Eggert und Noddack S. 243 und die sich daran anschließende Mitteilung von Weigert, S. 247, ferner J. Plotnikow, Phot. Korr.-Festnummer 1922, S. 65, hierzu F. Weigert, ebenda S. 93.

Herr Prof. Fr. Weigert, der Einsicht in die Korrektur des vorstehenden nahm, bittet, hier folgende Äusserung von ihm aufzunehmen.

„Die S. 217 erwähnte allgemein anerkannte Tatsache, daß das metallische Silber als optischer Sensibilisator für langwelliges Licht wirkt, ist gleichbedeutend damit, daß das vom Silber absorbierte Licht die Neubildung von weiterem Silber veranlaßt. Die Versuche von Weigert und Schoeller zeigten unter Berücksichtigung des Einsteinschen Gesetzes, daß in den photographischen Auskopieremulsionen auch im Blau die Hauptmenge des Silbers durch die Absorption des Lichtes vom Silbersensibilisator entsteht und daher ist nach den üblichen photochemischen Definitionen auch das Silber, und nicht das Chlorsilber der hauptsächliche lichtempfindliche Bestandteil des Systems.

Die Deutung der chemischen Sensibilisierung durch Silbernitrat in der auf S. 40 formulierten Weise ist mit den heutigen Vorstellungen über den Ablauf einer chemischen Reaktion nicht vereinbar. Eine Wechselwirkung zwischen Chlormolekülen und Silbernitrat ist nur im gelösten Zustand unter Mitwirkung des Wassers chemisch denkbar. Die Schichten sind aber fest und trocken. In jedem Falle müssen aber die miteinander reagierenden Molekülarten unmittelbar zusammenstoßen, was in den festen Schichten nicht möglich ist. Daß selbst innerhalb der kleinsten Abstände von der Größenordnung der Lichtwellen in festen Gelatineschichten keinerlei Diffusion oder Platzwechsel der einzelnen Moleküle und Molekülgruppen stattfindet, zeigt die jahrelange Beständigkeit der gerichteten Effekte des polarisierten Lichtes (S. 198).

Die beschleunigende Wirkung der Silbersalze bei der Wirkung des Lichtes auf Halogensilber wurde in den Vorstellungen Weigerts[2]) und von Fajans und Frankenburger (S. Kap. XV) durch Elektronenübergänge plausibel gemacht.“

Die Verhältnisse bei der direkten Schwärzung sind nicht nur für den eigentlichen Auskopierprozeß von Bedeutung, sondern sie spielen auch bei den Bromsilber-Photometerpapieren

1) Brit. Journ. of Phot. Juli 1922.

2) Z. physikal. Chem. 101 (1922) S. 428.

eine Rolle[1]), die man nach M. Andresens Vorgang zweckmäßig mit Nitrit als Halogenabsorbens imprägniert. Da es mir bei meinen Versuchen besonders wieder auch darauf ankam, daß ein verschiedener Jodsilbergehalt der zu vergleichenden Emulsionen nicht zu Fehlschlüssen führte, verwendete ich bei allen Emulsionen einen AgJ-Gehalt von 3 Prozent.

Es ist bekannt[2]) und verständlich, daß im allgemeinen die als Endeffekt erreichbare photochemische Schwärzung des Halogensilbers ceteris paribus um so größer ist, je kleiner das Korn, weil das Halogen hier am leichtesten entweichen und bei Gegenwart von halogenabsorbierenden Agenzien am besten an seiner regressiven Tendenz gehindert werden kann. In bezug auf den Schwellenwert und den Beginn der Gradationsskala tritt aber auch bei Chlorsilberauskopierschichten mit einem Kornwachstum eine Erhöhung der Empfindlichkeit auf.

Im Verlaufe einer Untersuchung, die ursprünglich das Ziel verfolgte, eine möglichst hochempfindliche Emulsion für das direkte Anlaufen im Lichte herzustellen, wurde folgende ammoniakalische Bromsilberdiapositivemulsion als gut geeignet befunden.

Zu einer 45° warmen Lösung von 10 g Gelatine, 10 g KBr und 0,3 JK in 150 g Wasser wurde eine 20° warme Lösung von 10 g Silbernitrat in 50 ccm Wasser, der konz. Ammoniak bis zur Klärung zugefügt war, innerhalb 4—5 Minuten langsam (tropfenweise) zugegeben. Alsdann wurden 5 ccm konz. Salzsäure, verdünnt mit 10 ccm Wasser zugefügt. Letzteres geschieht nur, um bei stark kalkhaltigem Waschwasser einen allzu starken Niederschlag von $CaCO_3$ durch das Ammoniak zu verhindern, der oft eine unschöne Mattierung der Schicht („Kalkkorn") zur Folge hat. Alsdann wird eine Lösung von 30 g Gelatine in 100 ccm Wasser zugefügt und nach dem Erstarren auf Eis und genügender Zerkleinerung in „Nudeln" die Emulsion so lange in fließendem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser mit Nesslers Reagens nicht mehr NH_3 anzeigt.

Man erhält so eine gute mittelkörnige Emulsion von der Empfindlichkeit guter Diapositivplatten „für schwarze Töne", die sich nach dem Imprägnieren mit 2 proz. Natriumnitritlösung sehr

1) Kissling, Eders Jahrb. 1896, S. 436. M. Andresen, Jahrb. 1899, S. 148. J. M. Eder, Jahrb. 1903, S. 300. Phot. Korr. 1902, S. 507.

2) Eder, Kopierverf. a. a. O. S. 48. Lüppo-Cramer, Phot. Probleme a. a. O.

gut für das direkte Anlaufen von Photometerpapieren eignet, wie man sie nach Eder[1]) für mannigfache wissenschaftliche und medizinische Zwecke verwendet.

Man kann nun solche Emulsionen nach dem Waschen durch 2 bis 3 stündiges Erhitzen auf 60° noch um etwa 30° Eder-Hecht in ihrer Empfindlichkeit im gewöhnlichen photographischen Sinne erhöhen, ohne daß Schleierbildung erfolgt. Es tritt auch hierbei eine starke Reduktionskeimbildung ein, wie die Behandlung mit Chromsäuremischung zeigt. Während die nicht nachgereifte Emulsion (Dia A) bei einer bestimmten willkürlichen Lichtquelle 50°, die gereifte (Dia B) 82° Eder-Hecht zeigte, hatten beide nach der Chromsäurebehandlung nur mehr 20° E.-H.

Wie in früher beschriebenen Fällen hatten die Reduktionskeime beim direkten Anlaufen der nicht sensibilisierten Platten im Lichte eine nicht unerhebliche Verlängerung der Skala zur Folge; waren die Schichten aber mit Nitrit imprägniert, so trat sonderbarerweise das Umgekehrte ein: die ungereifte Platte Dia A zeigte einige Grade mehr als Dia-B. Wie Nitrit wirkte auch die Imprägnierung mit Silberzitrat oder Hydrochinon. Es ist also nicht zu empfehlen, für den erwähnten Zweck der Herstellung eines mit Halogenabsorbentien imprägnierten Photometerpapieres die angegebene Diapositivemulsion einer weiteren Reifung zu unterwerfen, da die hierbei in Betracht kommende „Empfindlichkeit" hierdurch nicht erhöht, sondern sogar verringert wird. Vergleiche mit hochempfindlichen Negativemulsionen des gleichen AgJ-Gehaltes, die im Entwicklungsprozeß die Dia A um annähernd 50° E.-H. übertrafen, zeigten auch, daß diese zwar ohne Imprägnierung mit einem chemischen Sensibilisator gegenüber der direkten photochemischen Schwärzung etwas, d. h. einige wenige Grade empfindlicher waren als Dia A, daß nach der Imprägnierung mit Nitrit usw. aber auch hier sogar die Dia A um 8 bis 10° überlegen war. Dies bezieht sich immer nur auf die noch deutlich ablesbaren letzten Sensitometergrade. Daß die feinerkörnigen Platten im Stadium der langen Belichtung stets überlegen in bezug auf die erreichbare Schwärzung sind, wurde schon oben erwähnt. Der Jodsilbergehalt wirkte übrigens auch unter diesen Umständen günstig auf die direkte photochemische Empfindlichkeit der Dia A.

---

1) Eder, a. a. O. Siehe auch Eder, „Ein neues Graukeilsensitometer," Halle 1920.

Die Unterschiede im direkten Anlaufen chemisch gleich zusammengesetzter aber verschieden weit gereifter Emulsionen sind also jedenfalls im Verhältnis zu den großen Differenzen in der „photographischen“ Empfindlichkeit gering, zum mindesten kann man von dem direkten Anlaufen einer Bromsilberschicht nicht auf ihre Empfindlichkeit im gewöhnlichen photographischen Sinne schließen.

Brooksbank[1]) sowie Trivelli und Sheppard[2]) beobachteten, daß die direkte photochemische Schwärzung von Trockenplatten des Handels nicht etwa an allen Körnern gleichmäßig eintritt, sondern daß einzelne Körner sich sehr viel rascher und intensiver schwärzen als andere. Es liegt hier wohl die Annahme nahe, daß es sich um Körner verschiedenen Jodsilbergehaltes handeln könnte. Brooksbank ist auch schon der Ansicht, daß hier etwas anderes als die Kornstruktur mitspielen könne, indem er sagt: „Außer der wohlbekannten Verschiedenheit in Korngröße und Kristallform existiert doch noch eine andere Art von Heterogenität unter den Körnern der Trockenplatten, die offenbar keinen Zusammenhang hat mit Korngröße, Gestalt oder mit der anfänglichen Lichtempfindlichkeit.“

Sehr bemerkenswert ist übrigens die von Trivelli und Sheppard a. a. O. mitgeteilte und bildlich wiedergegebene Beobachtung, allerdings nur an einer speziellen Emulsion, daß größere Körner den Eindruck machten, daß Spuren von Silber aus dem Kornbereich herausgeschleudert wurden und das Korn ausdehnten. Man wird hierbei an die früher von W. Scheffer[3]) beschriebenen Korn-„Explosionen“ erinnert. Auch Lüppo-Cramer[4]) beschrieb eine hierhingehörige Beobachtung, wie folgt: „Mit Nitrit imprägnierte Platten laufen im diffusen Tageslichte viel stärker an als ungebadete Kontrallplatten in mehreren Stunden direkten Sonnenlichtes. Sehr hübsch läßt sich die Wirkung des Nitrits bei mikroskopisch dünngegossenen Schichten verfolgen. Während reine Schichten auch nach längster Belichtung bei mikroskopischer Betrachtung keine Veränderung des einzelnen Kornes mit Sicherheit erkennen lassen, zeigt sich bei den imprägnierten Schichten bald vom Rande aus-

1) Photogr. Journ. 1921, S. 421; auch Phot. Korr. 1922, S. 72.
2) Journ. of Physic. Chem. Vol. XXIX (1925) S. 1572.
3) S. unten S. 383.
4) Photographische Probleme, Halle 1907, S. 141.

gehend ein Dunkelwerden des Korns, das immer weiter fortschreitet. Nach etwa einer Stunde Belichtung im Tageslicht zeigt sich das ganze Korn geschwärzt, das ursprüngliche (kristallinische) Bromsilberkorn erscheint dabei vielfach zerrissen, wohl eine Folge der kleinen Bromexplosionen in seinem Innern."

Der große Einfluß der Reihenfolge in der Mischungsart der Halogensilberemulsionen (ob zuerst Silber- oder Haloidsalz) auf Empfindlichkeit und Schleierbildung deutet darauf hin, daß gleich im Entstehungszustande des Halogensilbers sich Verschiedenheiten herausbilden, die durch den nachfolgenden Reifungsprozeß nicht mehr verwischt werden. Man muß also wohl annehmen, daß der Aufbau des Bromsilberkornes beim normalen Mischverfahren (d. h. Eingießen der Silbersalzlösung in die Bromidlösung) sofort von intragranulären Reifungserscheinungen infolge der Löslichkeit des Bromsilbers im zuerst stets vorhandenen Bromsalzüberschuß stark beeinflußt wird. Daß hier auch Adsorptionserscheinungen (-Verdrängungen) bzw. Korneinschlüsse eine Rolle mitspielen, ist wohl wahrscheinlich.

Es ist nun interessant, daß anscheinend ähnliche Verhältnisse auch beim Ammoniakverfahren auftreten, bei dem man annehmen könnte, daß die große Ammoniaklöslichkeit des Bromsilbers jene andern Einflüsse verdecken würde. Allerdings kann man hierbei die übliche Reihenfolge in der Mischung wohl nicht in dem Sinne umkehren wie in den früher beschriebenen Versuchen, doch scheint die große Rolle eines Bromsalzüberschusses bei der Emulgierung darauf hinzudeuten, daß wenigstens Beziehungen zu den früher erörterten vorliegen.

Schlägt man in unserm klassischen Werke über die Bromsilbergelatine, in Eders Handbuch der älteren Auflage, nach, so findet man hier in bezug auf die Rolle eines Bromsalzüberschusses über die Äquivalenz verschiedene Angaben, die sich, allerdings nur scheinbar, widersprechen. So wird einerseits festgestellt, daß ein Bromsalzüberschuß, sowohl bei der Siedemethode, wie beim Ammoniakverfahren der Schleierbildung entgegenwirke[1]), andererseits aber auch, daß man durch Vermehrung des

1) Eders Handb., Bd. III (Halle 1903), S. 362, 363, 365, 371.

Bromsalzes höhere Empfindlichkeit erziele (S. 362, 365, 368). An einer anderen Stelle (S. 50) befürwortet Eder wiederum die Erhöhung der Bromsalzmenge als Mittel gegen Schleierbildung sowohl bei der Siedeemulsion wie beim Ammoniakverfahren, zitiert aber andererseits Abney, der den Bromidgehalt zur Steigerung der Empfindlichkeit erhöht und diese Wirkung durch die Löslichkeit des AgBr in KBr erklärt. Sehr bedeutende Überschüsse über das Äquivalenzverhältnis sollen aber nach der Siedemethode flaue, ja schleirige Emulsionen liefern. Man findet in zahlreichen Emulsionsvorschriften der Literatur große Mengen von überschüssigem Bromid. Debenham[1]) gab sogar an, daß die doppelte Menge der Theorie an Bromsalz nötig sei, um eine hochempfindliche Bromsilbergelatineemulsion zu erzeugen. Andererseits wird bei besonders feinkörnigen Emulsionen der Bromidüberschuß zu vermeiden gesucht. So nimmt Gaedicke[2]) für Lippmannemulsionen genau äquivalente Mengen von Silber- und Bromsalz; um überschüssiges Silbernitrat zu vermeiden, das Schleier erzeugen könnte, nimmt er etwas KCl.

Rein theoretisch sollte man eigentlich als Wirkungen eines Bromsalzüberschusses zweierlei annehmen. Einerseits wird durch die Gegenwart des Bromsalzes die Bildung von Reduktionskeimen erschwert, weil Bromionen ähnlich wie im Entwickler gegen die Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine wirken müssen. Andererseits kann man bei dem höchstdispersen Bromsilber der Lippmannemulsion leicht beobachten, daß auch unter diesen Konzentrationsverhältnissen infolge der Löslichkeit des Bromsilbers als Komplexsalz mit den löslichen Bromiden die Kornvergrößerung durch überschüssiges Bromsalz befördert wird[3]). Dieser Art von Löslichkeit hat nun Abney allgemein auch bei den grobdispersen Emulsionen eine große Rolle zugeschrieben. Er vergleicht[4]) die bromsilberlösende Wirkung der Alkalibromide sogar mit jener des Ammoniaks, wobei er allerdings bemerkt, daß wohl das KBr nicht so viel AgBr löse wie das Ammoniak. Hierzu möge zunächst daran erinnert werden, daß eine gesättigte Lösung von Bromsilber in Ammoniak durch geringe Mengen von Bromsalz ausgefällt

1) Eders Jahrb. f. 1897, S. 401.

2) Eders Jahrb. Bd. III, 5. Aufl. S. 26.

3) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 8; Kolloidchem. u. Photogr., 2. Aufl., Dresden 1921, S. 14.

4) Eder, a. a. O. S. 13.

wird, daß also wenigstens bei Ammoniakemulsionen eine weitere Erhöhung der Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak durch überschüssiges Bromsalz eigentlich nicht zu erwarten ist. Aber man könnte auch vielleicht vermuten, daß zur optimal reifenden Wirkung des Ammoniaks eine gewisse Konzentration desselben auch nicht überschritten werden dürfte. Ist es doch einleuchtend, daß bei einer etwa zu weitgehenden Lösung das Prinzip der Ostwaldreifung, das Anwachsen größerer Teilchen auf Kosten der leichter löslichen kleineren, unter Umständen nicht mehr so gut zur Wirkung kommen kann. Denn, wie P. P. von Weimarn[1]) in seinen grundlegenden Untersuchungen über Peptisation und Umkristallisation wiederholt hervorgehoben hat, kommt es in derartigen Fällen vor allem auch darauf an, daß das betr. Lösungsmittel und seine Konzentration innerhalb derjenigen Grenzen liegt, in denen die Löslichkeit noch eine Funktion der Korngröße ist. Würde eine derart allzuweit gehende Lösung des Bromsilbers in Ammoniak unter den bei der Emulgierung herrschenden sonstigen Bedingungen vorliegen, so könnte gerade die Gegenwart der die Löslichkeit des Bromsilbers vermindernden Bromionen jenes Optimum für die Reifung wiederherstellen. Versuche zeigten indessen, daß mit einer Verminderung der normalen Ammoniakkonzentration unter den bei der Emulsion A (s. u.) herrschenden Bedingungen der Reifungsprozeß beträchtlich verzögert wurde, das Optimum für die Reifung also bei „vollem Ammoniakgehalt" nicht etwa schon überschritten ist.

Zweifellos sind nun aber die Angaben, daß durch eine Erhöhung der Bromsalzmenge über das Äquivalenzverhältnis hinaus die Empfindlichkeit auch einigermaßen „normaler" Bromsilberemulsionen gesteigert werden kann, durchaus zutreffend. Vielleicht muß man auch hier mit Verallgemeinerungen vorsichtig sein, doch zeigen die folgenden Versuche an sehr einfachen Ammoniakemulsionen mittlerer Empfindlichkeit die Wirkung eines Bromsalzüberschusses sehr einleuchtend.

Zu je 100 ccm 10%iger Gelatinelösung wurden 6 g Bromammonium und 0,3 g Jodkalium gegeben. Zu dieser Lösung wurde bei einer Temperatur von 43° beider Lösungen 100 ccm ammoniakalische Silberlösung mit 10% $AgNO_3$ ziemlich rasch zugegeben

1) P. P. von Weimarn, Kolloid-Zeitschr. 4. 126, 198, 316 (1909), 7. 263. Kolloidchem. Beihefte, 1. 397 ff., 1909—1910.

und die Emulsion in einem Thermostaten von 45° gereift. Nach einer halben Stunde wurden in diese Emulsion 10 g trockne zerschnittene Gelatine eingerührt. Die Emulsion wurde einschließlich der ersten halben Stunde 2½ Stunden lang digeriert und dann in bekannter Weise weiter verarbeitet.

Beim Mischen dieser Emulsion (A) ist nur ein geringer Überschuß von Bromsalz vorhanden. Wurde die Bromidmenge auf 8 g erhöht (Emulsion B), so machte sich sehr bald ein großer Einfluß dieses allerdings bedeutenden Überschusses in dem Sinne geltend, daß die Reifung viel rascher vor sich ging. Nach 1½ Stunden war B schon ganz erheblich empfindlicher als es A nach 2½ Stunden war (66° E.-H. gegenüber 56). Wurden derartige Emulsionspaare noch wesentlich länger (1 bis 2 Stunden) digeriert, so trat auch bei der Emulsion B ein Schleier auf, während A glasklar blieb.

Bei den sensitometrischen Vergleichen zeigte sich eine ganz merkwürdige Schwärzungsskala der Emulsionen B mit dem hohen Bromsalzgehalt. Schon bei einer Belichtung unter der Jones-Skala, die nur 20° lieferte, erschienen auf den getrockneten Platten (im nassen Zustande noch nicht)[1]) mehrere der ersten Felder solarisiert, und bei stärkeren Belichtungen wurden so auffallend gute klare Solarisationsbilder erhalten (s. unten S. 591), wie sie bei den an sich sehr viel höher empfindlichen Momentplatten des Handels niemals auftreten und wie ich sie bisher eigentlich nur an abnorm hergestellten und zwar ziemlich feinkörnigen Schichten, wie beim peptisierten Bromsilbergel[2]) oder an Bromsilberkollodiumtrokkenplatten[3]) beobachtete. Eine derartig ungewöhnlich starke Neigung zur Solarisation, die auch an den Kurven des Goldbergschen Densographen studiert wurde (s. S. 592), zeigten die

1) Auch wenn man die getrockneten Schichten hernach wieder in Wasser quillt, geht die Neigung zur Solarisation wieder weitgehend verloren. So trat in einem Falle auf der trockenen Platte die Solarisation bis 72 Grad der Eder-Hecht-Skala auf, während die 5 Min. lang in Wasser gequollene die Umkehrung nur bis 44 zeigte. Zweifellos ist ja auch das Wasser als chemischer Sensibilisator (Bromabsorbens) aufzufassen (Vgl. S. 422 u. f.), doch liegen die Verhältnisse hier noch komplizierter. Denn auch die nach der Quellung wiedergetrocknete Platte zeigte die Solarisation viel weniger weitgehend als die ursprüngliche Platte. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ähnliche Erscheinungen, wie sie unten auf S 583 beim Jodsilber als „Wasser-Effekt" erörtert werden.

2) Phot. Korr. 1910, S. 443; E. Stenger, ebenda S. 445.

3) Kolloid-Zeitschr. 16. 160. 1915.

ohne den großen Bromsalzüberschuß hergestellten Vergleichsemulsionen niemals. Zu einem Teile ist die große Neigung der B-Schichten zur Solarisation gewiß wieder der Gleichartigkeit ihres Kornes zuzuschreiben: Es fehlen hier die weniger empfindlichen kleineren Körner, die bei rationell oder mit Glück konstruierten oder auch aus verschieden empfindlichen und graduierten Emulsionen gemischten guten Platten des Handels bei der Überbelichtung vikariierend eintreten. Gibt es doch Platten, die überhaupt nur schwer regelrechte Solarisation liefern.

Schon ohne mikroskopische Untersuchung des Plattenkornes ließ das Aussehen des Silberniederschlages der Negative darauf schließen, daß das Korn der Emulsion B beträchtlich größer sein mußte als das von A. In der Tat zeigten die mikrophotographischen Vergleichsaufnahmen, daß das Bromsilberkorn von B durchschnittlich sehr viel größer und besonders auch viel regelmäßiger war als das von A. Der Bromsalzüberschuß hat also die Kornvergrößerung beträchtlich gefördert[1]. Die Versuche wurden mehrfach mit demselben Ergebnis wiederholt. Auch die Erhöhung der Bromsalzmenge auf nur 7 g anstatt 8 g ließ schon die beschriebene starke Wirkung auf Korngröße, Empfindlichkeit und Neigung zur Solarisation erkennen. Jodsilberfreie Emulsionen verhielten sich in bezug auf die Reifungsbeschleunigung durch überschüssiges Bromammonium nicht grundsätzlich anders als die mit 3 % AgJ.

Wurden der oben beschriebenen Emulsion A erst sofort nach dem Silbereinlauf weitere 2 g Bromammonium zugegeben, so bewirkte dies eine starke Verzögerung des Reifungsprozesses; die Gegenwart des Überschusses schon im Entstehungsmomente des

1) Vielleicht hat eine größere Löslichkeit des Bromsilbers hauptsächlich nur einen Einfluß auf die Ausbildung der zuerst entstehenden Primärteilchen (S. S. 34), die ihrerseits durch eine Agglutination mit darauffolgender Verschweißung zu den relativ großen Sekundärteilchen, dem sogen. Korn, zusammentreten. Durch Aneinanderlagerung zunächst selbständiger, aber schon relativ größerer Teilchen zu einem mehr oder weniger geschlossenen Korn könnte sich wohl auch eine verschieden starke Okklusion von Bromsalzen und damit auch die verhältnismäßig langsame Entwicklung derartiger Körner und möglicherweise auch ihre starke Neigung zur Solarisation erklären lassen. — A. Steigmann (Koll.-Zeitschr. Bd. 29 (1921), S. 147) erörtert im Anschlusse an Arbeiten von G. Tammann über das Verhalten isomerer Mischkristalle von AgCl und NaCl die Möglichkeit, daß das überschüssige KBr in den Bromsilberemulsionen infolge einer Störung des Kristallgitters die Empfindlichkeit erhöhen könne.

Bromsilbers ist also entscheidend für die Reifungsbeschleunigung. Bei ammoniakfreien mittelempfindlichen Siedeemulsionen hatte dagegen der Zusatz des entsprechenden Bromsalzüberschusses schon gleich bei der Emulgierung auch eine stark verzögernde aber zugleich kornvergrößernde Wirkung. Vgl. S. 524.

Bromkalium wirkt in der dem Bromammonium äquivalenten Menge auffallend viel weniger stark als Überschuß in der bei den Emulsionen A und B gekennzeichneten Weise. Daß äquivalente Mengen der Haloidsalze bei den photographischen Prozessen sich nicht immer ohne weiteres vertreten lassen, ist wohl allen erfahrenen Praktikern bekannt. Eder erwähnt a. a. O. S. 20, daß er beim Ammoniakverfahren das Bromkalium dem Bromammonium vorziehe. Ich selbst habe im Laufe von mehr als zwei Jahrzehnten fast täglich ammoniakalische Bromsilberemulsionen verschiedenster Art hergestellt und gefunden, daß sich bei bestimmten Arbeitsmethoden das Bromkalium, bei anderen dagegen das Bromammonium besser eignet. Auch H. H. Schmidt[1]) weist auf derartige Verschiedenheiten hin. Es liegt nahe, anzunehmen, daß neben verschieden weitgehender Komplexsalzbildung hier vielleicht auch Einschlüsse der Salze in das Kristallgitter des Bromsilbers mit maßgebend sind. Spricht doch auch vieles dafür, daß das Bromsilberkorn wenigstens in Spuren Gelatine einschließt[2]) und W. D. Bancroft[3]) nimmt sogar an, daß das sogenannte Bromsilberkorn ein Komplex von AgBr, Gelatine und Wasser ist. Auch könnte man an die von B. Homolka[4]) bei seinen bekannten Untersuchungen über den Randschleier gefundene Tatsache denken, daß die Wanderung der Bromsalze in der Gallerte in hohem Maße von der Molekulargröße des betreffenden Bromsalzes abhängt. Immerhin liegt auch hier einer der zahlreichen noch ungeklärten Fälle vor, die kürzlich K. Kieser[5]) zu einer für den reinen Theoretiker vielleicht etwas betrüblichen Äußerung veranlaßten. Kieser sagt: „Bislang kann nur das sachgemäß durchgeführte Emulsionsexperiment die wirkliche Brauchbarkeit erweisen, und der geschickte und gewissenhafte Empiriker kann heute noch aller theoretischen Erörterungen

1) Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 23 (1925) S. 211.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911, S. 355 u. f. 1912, S. 215.
3) Eders Jahrb. 1911, S. 411.
4) Phot. Korr. 1906, S. 216.
5) Phot. Ind. 1925, Nr. 8, S. 187

über Emulsionsprobleme, insbesondere auch über das der Reifung vergnüglich spotten."

Es wurde schon oben kurz auf frühere Untersuchungen über die Reifung von Lippmannemulsionen durch KBr hingewiesen und es ist auch bekannt[1]), daß durch bloßes kurzes Baden solcher Schichten in KBr-Lösung und Wiedertrocknen eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung (auf das 5 bis 6fache) eintritt. Auch daß man, ähnlich wie durch Ammoniak, Lippmannplatten durch Bromkaliumlösung „entwickeln" kann, wurde von mir a. a. O. mitgeteilt. Nach den Ergebnissen mit ammoniakalischen Emulsionen erschien es nicht uninteressant, wie sich die beiden in Betracht kommenden Momente, einerseits Kornvergrößerung infolge von intermediärer Lösung im KBr, andererseits Gegenwirkung des KBr gegen die Reduktionskeimbildung bei diesen höchstdispersen Systemen nebeneinander verhalten würden.

Es wurden wieder kornlose Bromsilberemulsionen mit 3 % AgJ hergestellt, die eine (C) mit ganz geringem Bromsalzüberschuß, während der Bromsalzgelatinemischung der andern (D) noch 1 g NH_4Br pro Emulsion aus 5 g $AgNO_3$ im Überschuß zugegeben wurde. Die Reifung der Emulsion D erfolgte in den ersten Stadien mit zunehmend rascher Kornvergrößerung und Steigerung der Deckkraft gegenüber C. Aber auch die Lichtempfindlichkeit wächst bei D rascher. Bei einer passenden Lichtquelle gemessen zeigte die Emulsion C nach einstündiger Digestion bei 65° im Eder-Hecht-Sensitometer 54, D 66; nach 5 Stunden C 76, D 96. Nach 20 Stunden zeigte C bei völliger Klarheit 90, während D annähernd dieselbe Gradzahl zwar erkennen ließ, aber ganz verschleiert und flau war. Auch war D wieder ganz transparent geworden, da die bei der Umkristallisation entstandenen ziemlich großen Kriställchen wie in ähnlichen bekannten Fällen nur eine äußerst geringe Deckkraft mehr besitzen. C war aber nach gleicher Zeitdauer immer noch sehr feinkörnig und opak. Es zeigte sich also auch bei diesen Emulsionen die starke Steigerung der Empfindlichkeit mit zunehmender Korngröße und endlich Schleierbildung durch das überschüssige Bromsalz, mithin das, was schon oben in einem Abney-Zitat von Eder erwähnt wurde.

Auch bei diesen Emulsionen wirkte ein Überschuß von KBr anstatt von NH_4Br wenigstens in bezug auf die Schleierbildung

---

1) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. **17.** 51. 1915.

nicht so durchgreifend. Es wurden bei einem zweiten Vergleich 2 g KBr im Überschuß verwendet. Die E.-H.-Grade bei der Reifung (wie oben) waren folgende.

	Ohne KBr-Überschuß (E)	Mit KBr-Überschuß (F)
Nach 2 Stunden	68	84
„ 5 „	82	98
„ 7½ „	84	102
„ 20 „	86	114

Bei den 5 Stunden lang digerierten Proben bildete sich schon der große Unterschied in der Deckkraft des Negativsilbers aus, F gab ein viel dünneres Bild als E und zeigte in den ersten 20 Graden bereits Solarisation; Schleierbildung trat aber auch nach 20 Stunden erst in sehr geringem Maße bei F, bei E gar nicht auf.

Nachträglich möge hier zunächst noch über eine Versuchsreihe berichtet werden, in der anstatt der üblichen Bromsalze das Bromkadmium verwendet wurde. Wenn anstatt des Bromkaliums eine titrimetrisch genau bestimmte äquivalente Menge Bromkadmium bei der Herstellung einer ammoniakfreien 3 % AgJ enthaltenden Positivemulsion benutzt wurde, so resultierte eine ganz abnorm geringe Empfindlichkeit. Dies ist aus dem Diagramm in Abb. 12 ersichtlich.

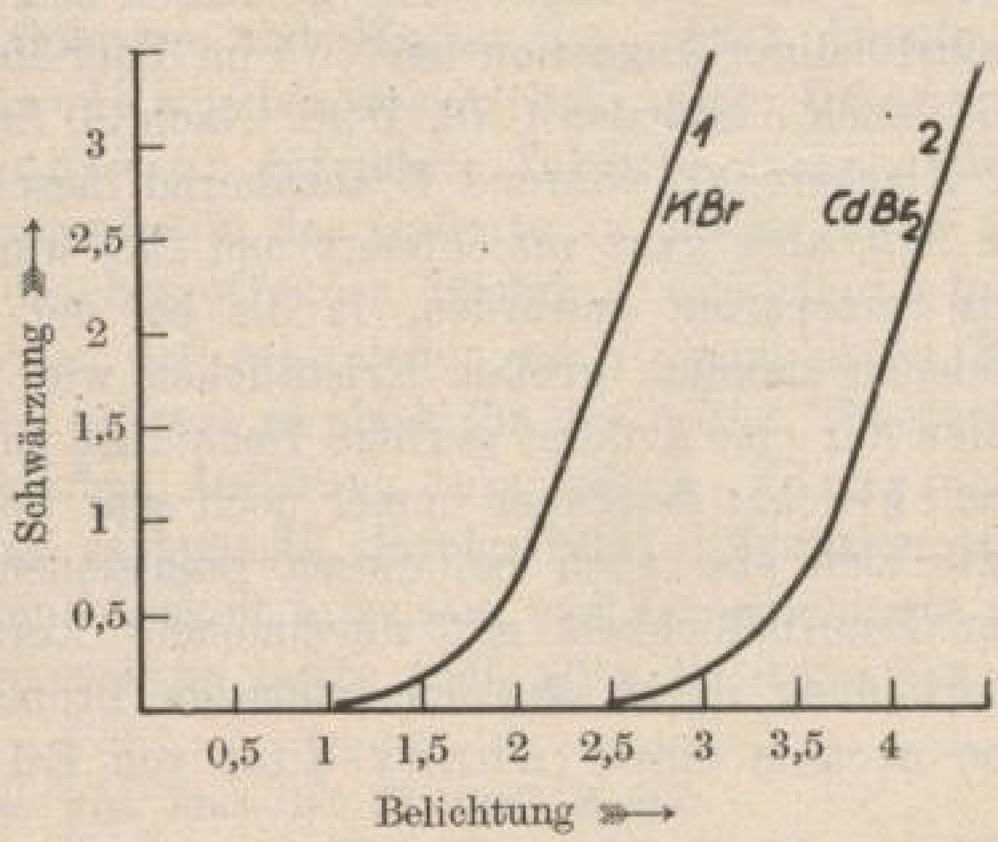


Abb. 12.

Bei Vergleichen unter Eder-Hechtskalen mit willkürlicher Lichtquelle zeigte die KBr-Emulsion 76°, die mit $CdBr_2$ hergestellte

nur 28°. Bei variierender Belichtung zeigte sich die KBr-Platte etwa 80mal höher empfindlich als die mit $CdBr_2$ entstandene.

Die mikroskopische, ja schon die bloße makroskopische Betrachtung klärt über die abweichende Wirkung des Bromkadmiums auf: die Emulsion hat ein außerordentlich feines Korn gegenüber der mit dem Bromkalium erhaltenen; sie ist (auch als fertige Platte) gelblich durchscheinend gegenüber der blaugrauen mit Bromkalium oder Bromammonium hergestellten. Offenbar bildet das Kadmiumsalz unter den im Emulsionsprozeß herrschenden Bedingungen, wenn überhaupt, so doch nur in geringem Maße ein lösliches Komplexsalz mit dem Bromsilber und ein erhebliches Kornwachstum kann daher nicht eintreten. Auch das fertig entwickelte Bild der mit Kadmiumbromid hergestellten Emulsion wies in seinem stark braun nuancierten Silberniederschlag gegenüber dem schwarzen bei der KBr-Emulsion auf die Feinkörnigkeit des Bromsilbers hin.

Besonders lehrreich war auch der Vergleich bei kornlosen Emulsionen. Hier schien zunächst keinerlei Unterschied in der Wirkung der Bromsalze des Kaliums und des Kadmiums zu bestehen, denn es trat bei längerer Erwärmung weder ein Unterschied in der Empfindlichkeit, noch in der Korngröße auf. Als aber in beiden Fällen ein Bromsalzüberschuß in natürlich wieder äquivalenten Mengen genommen wurde, trat sofort auch hier der bei den zuerst gekennzeichneten Emulsionen große Unterschied in Kornwachstum und Empfindlichkeit auf. Bei der mittelempfindlichen Emulsion war zwar auch kein erheblicher Überschuß der Bromsalze verwendet worden, aber bei den Emulsionen mit Bromkalium war dadurch ein beträchtliches Kornwachstum zustandegekommen, daß der Silbereinlauf eine halbe Stunde lang gedauert hatte (s. oben S. 16), während bei den kornlosen Emulsionen die Silbersalzgelatine in die Bromidgelatine in einem Gusse zugegeben worden war. In diesem Falle konnte das Bromkalium seine Überlegenheit gegenüber dem Kadmiumsalze nur dann hervortreten lassen, wenn die nachträgliche Reifung in Gegenwart eines erheblichen Bromsalzüberschusses stattfand. Ähnlich wie Bromkadmium verhielt sich auch Bromzink[1]).

Jedenfalls scheint aus diesen Versuchen hervorzugehen, daß der Unterschied in der Wirkungsweise verschiedener Bromsalze bei der Emulgierung wenigstens in der Hauptsache auf die verschiedene

1) Schon Eder und Pizzighelli (Eders Handb. Bd. III, 5. Aufl., Halle 1903 S. 719) stellten fest, daß unter den Chloriden die des Zinks und Kadmiums bei Chlorsilberemulsionen die geringste Empfindlichkeit geben.

Löslichkeit des Bromsilbers in den betr. Bromsalzlösungen zurückzuführen ist.

Es möge hier noch erwähnt werden, daß auch die Art des Silbersalzes von großer Bedeutung ist. In den ersten Kriegsjahren trat in Deutschland vorübergehend ein Mangel an Salpetersäure ein. Es wurde daher zeitweilig kein Silbernitrat freigegeben und man mußte sich in der Trockenplattenindustrie mit Silbersulfat behelfen. Silbersulfat ist in Wasser sehr schwer löslich, man konnte Bromsilberemulsionen daher nur mittels seiner ammoniakalischen Lösung herstellen. Hierbei traten allerhand Schwierigkeiten auf, die allerdings möglicherweise auf Verunreinigungen des nicht umkristallisierbaren Silbersulfates zurückzuführen waren. Doch ist es nicht unwahrscheinlich, daß auch hier die Verschiedenheit des Anions der Silbersalze eine Rolle mitgespielt hat.

T. Slater Price[1]) weist im Anschluß an die grundlegenden Arbeiten von Tammann darauf hin, daß im Bromsilber der Emulsionen wohl immer Bromsalze eingeschlossen seien. Er sagt: „Die Empfindlichkeit wird abhängen von der Menge des eingeschlossenen Bromkaliums, und da der Kombinationsradius des Kaliums stark von dem des Silbers abweicht, wird das Gitter gestört und leichter von der Lichtwirkung zersetzt. Die sensibilisierende Wirkung eines kleinen Quantums von KBr wird daher nach dieser Theorie sehr groß sein. Wird andererseits Bromnatrium benutzt, so wird die Empfindlichkeit geringer sein, da das Gitter des Bromsilbers nicht gestört wird und dies stimmt mit dem überein, was aus der Emulsionsbereitung bekannt sein soll."

Veranlaßt durch diese Ausführungen von Slater Price stellte ich Emulsionen mit verschiedenen andern Bromsalzen unter denselben Bedingungen her, wie sie bei den oben beschriebenen Versuchen mit Kadmiumbromid innegehalten wurden. In der Tat lieferten die ersten Versuche mit Bromnatrium entsprechend der Angabe des englischen Forschers eine beträchtlich geringere Empfindlichkeit als die Bromkaliumemulsionen. Dies bestätigte sich weiterhin aber nur dann, wenn ein handelsübliches Bromnatrium im guten Glauben auf seine Reinheit angewendet wurde. Wurde die Lösung des Natriumsalzes genau titrimetrisch auf die Äquivalenz mit dem Bromkalium eingestellt, so traten keine Empfindlichkeitsdifferenzen mehr auf. Das, was nach Slater Prices Angabe „aus der Emulsionsbereitung

1) Photogr. Journ. 1925, S. 303.

bekannt sein soll", bezieht sich daher möglicherweise auch nur auf handelsübliche Präparate, die, wenn sie auch nicht im eigentlichen Sinne chemisch „unrein" gewesen zu sein brauchen, doch oft einen verschiedenen Wassergehalt zeigen und so das Äquivalenzverhältnis wesentlich beeinflussen können. Diese Fehlerquelle tritt natürlich besonders leicht dann auf, wenn es sich um stark hygroskopische Salze handelt, wie beim Lithiumbromid. Trotz genauester Einstellung des Lithiumbromides auf seinen Bromgehalt nach erfolgter Lösung erhielt ich indessen mit diesem Bromid erhebliche Schleier von 0,5 bis 0,7 und es ist mir nicht gelungen, hierbei etwaige Fehlerquellen aufzudecken. Diese Schleierbildung ist aber nur die Folge einer beschleunigten Reifung, denn sie blieb bei verminderter Digestionszeit aus. Barium-, Strontium- und Magnesiumbromid zeigten im Verlaufe ihrer Schwärzungskurve keine größeren Abweichungen von der des Bromkaliums als sie innerhalb der Fehlerquellen des Emulsionsprozesses liegen.

Mit diesen Ausführungen soll aber nicht gesagt sein, daß ich die theoretischen Erörterungen von Slater Price für unberechtigt halte. Mein Hinweis auf eine Fehlerquelle bei derartigen Vergleichen wird aber vielleicht für spätere Nachprüfungen der Frage nützlich sein können. Übrigens fügt Slater Price seinen oben wiedergegebenen Ausführungen noch folgenden Passus hinzu:

„Diese Theorie erwähne ich, weil sie einen neuen Gesichtspunkt aufstellt und nicht weil sie etwa viel Wahrscheinlichkeit für sich hätte. Es soll aber erwähnt werden, daß der Gedanke, die Störung des Kristallgitters erhöhe die Empfindlichkeit der Emulsion, schon früher geäußert worden ist, um die Tatsache zu erklären, daß die Zufügung eines kleinen Prozentsatzes an Jodid zum Bromid notwendig ist, um eine sehr hochempfindliche Emulsion zu erzielen."

Eine große Störung des Reifungsprozesses verursachen Bleisalze. Fügt man bei der Mischung einer der oben bei den Versuchen mit Kadmiumbromid erwähnten Siedeemulsionen zu der Lösung des Silbersalzes 10 % Bleinitrat hinzu, so entsteht eine ungewöhnlich hochdisperse gelblich durchscheinende Emulsion, die weiter keine Kornvergrößerung erkennen läßt und die nach gleicher Reifungsdauer nur etwa den hundertsten Teil der Empfindlichkeit der ohne Bleizusatz hergestellten Parallelemulsion besitzt. Auch bei Beschränkung des Bleisalzzusatzes auf 1 % war die Platte um

16° E.-H. weniger empfindlich als die Kontrollemulsion. Auch bei diesen Emulsionen ist das entwickelte Silber stark nach braun nuanciert. Offenbar spielen hier Vorgänge mit, wie sie in dem späteren Abschnitt „Beobachtungen an Silberhaloidgelen“ (s. S. 100) geschildert werden: einerseits die Verhinderung des Kornwachstums infolge der Mischkristall- bzw. Komplexbildung von Silberhaloid und Bleisalz, andererseits aber auch die photochemische Wirkung, die das Bleibromid so auffällig zeigt. Die desensibilisierende Wirkung einer gesättigten wäßrigen Lösung von frisch gefälltem Bleibromid auf damit imprägnierte Bromsilberschichten betrug allerdings nur einige wenige Grade Eder-Hecht.

Für die Beurteilung des Einflusses von Kristalleinschlüssen auf das Kristallwachstum des Bromsilbers gibt auch eine Abhandlung von F. Sekera, „Kolloidchemie und Radiumforschung“[1]) wertvolle Hinweise. Sekera berichtet l. c. über sehr wichtige Adsorptionsprobleme in der Radiochemie. Der Radiochemiker verfügt im allgemeinen nur über äußerst geringe Mengen seiner seltenen Stoffe und um diese kleinen Mengen aus einer Lösung zu konzentrieren, benutzt er das sog. „Mitreißen“ dieser Substanzen durch Niederschläge. Dieser Adsorptionsvorgang ist der Vorläufer von innigeren Vereinigungen und nach Sekera spielen die Einlagerungsverhältnisse der adsorbierten Substanzen in das Raumgitter des Adsorbens eine große Rolle. Der Forscher sagt a. a. O. S. 152:

„Ist nun einmal das Adsorbendum in das Raumgitter des Adsorbens aufgenommen, so kommt es darauf an, ob dadurch eine Störung der Kristallstruktur bedingt ist oder nicht. Isotope und isomorphe Körper bedingen eine solche Störung nicht; der Kristall wächst ungehindert weiter und schließt dabei das Adsorbendum in sein Raumgitter ein (feste Lösung). Die Ausfällung von ThB durch einen Pb-Niederschlag stellt einen solchen Fall dar. Anders verhält sich die Sache, wenn das Adsorbendum mit dem Adsorbens in keiner kristallographischen Beziehung steht. (Beispielsweise bei der Adsorption von ThB durch einen AgCl-Niederschlag.) Das regulär kristallisierende AgCl vermag ThB, dessen Chlorid analog dem Bleichlorid rhombisch kristallisiert, nicht in das Raumgitter dauernd aufzunehmen. An der Oberfläche werden wohl die Lücken im Kristallgitter auch vom ThB ausgefüllt, aber dieser Fremdkörper stört das Gittersystem, so daß ein Wachstum des Kristalls unmöglich wird.“

1) F. Sekera, Kolloid-Zeitschr. Bd. 27 (1920) S. 145.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Man erinnere sich in diesem Zusammenhange auch des störenden Einflusses von Farbstoffen auf die Kristallisation des Chlorsilbers nach W. Reinders, S. 182.

In einem leider nur sehr kurz gehaltenen Artikel: „Intermediäres bei der Emulsionsbildung" ergreift auch R. Ed. Liesegang[1]) das Wort zu den im vorstehenden behandelten Problemen. Dieser Forscher, dessen Ausführungen doppelt wertvoll sind, weil er nicht nur der erstaunlich vielseitige Theoretiker auf allen physikalisch-chemischen Gebieten ist, sondern auch viele Jahre lang sich praktisch in der Emulsionsbereitung betätigt hat, führt unter anderm aus, welch große Rolle die rein mechanische Bewegung der Emulsion während des Prozesses spielt. Er sagt:

„Trotz besten Rührens gibt es da Stellen, an welchen sich Bromsilber in Gegenwart eines Überschusses von Silbernitrat befindet, während der andere Teil im Bromkaliumüberschuß ist. Ersteres hat Silber-, letzteres Bromionen adsorbiert. Dadurch sind die Körner verschieden elektrisch geladen und ziehen sich an, wenn sie sich einander nähern. Neben dieser elektrischen Verkittung findet auch noch eine chemische statt, weil sich aus den adsorbierten Brom- und Silberionen neues Bromsilber bildet. Deshalb ist die Art des Zufließens und des Rührens von so außerordentlichem Einfluß auf die Eigenschaften der Emulsion."

Liesegang gibt sodann weitere beachtenswerte Hinweise auf die Rolle von Chlorsilber und Jodsilber innerhalb der Bromsilberemulsionen, des ersteren als „Formkatalysator", des letzteren als stark aktiven Bestandteiles in dem früher an dieser Stelle (S. 23) bereits diskutierten Sinne.

Zu den Liesegangschen Ausführungen über die Bedeutung des Silberzuflusses und des Rührens bei der Emulsionsbereitung möchte ich aus eigener Erfahrung heraus bemerken, daß auch hier wieder die Art der Zusammensetzung der Emulsion die Verhältnisse wesentlich beeinflußt. Ich führte oben (S. 16) bereits ein Beispiel dafür an, welch große Rolle die Art des Silbereinlaufes beim Emulsionsprozeß tatsächlich spielt. Es gibt aber auch Emulsionen, bei denen dieser Faktor weit weniger ins Gewicht fällt, wohl deshalb, weil hier vor allem eine nachträgliche Umkristallisation des Bromsilbers entscheidend ist. Bei manchen Emulsionsverfahren spielt die Art der mechanischen Rührung eine außerordentlich große

1) R. Ed. Liesegang, Phot. Ind. 1925, Nr. 5, S. 111.

Rolle, andere hingegen zeigen eine verhältnismäßig große Indifferenz gegen Abänderungen in der Konstruktion und Wirkungsart des Rührwerkes. Liesegang hat wohl besonders ammoniakfreie und an Halogensilber verhältnismäßig wenig konzentrierte Emulsionen für den Positivprozeß im Auge. Es ist aber klar, daß hier die von ihm angedeuteten Momente wesentlich stärker in die Erscheinung treten werden als bei den an Halogensilber viel höher konzentrierten ammoniakalischen Emulsionen für Negativzwecke. Man überlege sich auch einmal, wie verschieden sich die Verhältnisse bei ammoniakalischen Emulsionen gestalten, wenn man einerseits mit „Silberoxydammoniak" arbeitet, andererseits aber, wenn man das Ammoniak in mehr oder weniger großer Menge der Bromsalzlösung zufügt und dann die reine Silbernitratlösung einfließen läßt: im ersten Falle steigt die Ammoniakkonzentration von Anfang bis zu Ende des Silbereinlaufes, im letzteren ist sie konstant und kann viel wirksamer sein. Die Anzahl der Variablen bei der Emulsionsbereitung ist eben viel größer als man sich oft vorstellt und der Überblick wird dadurch natürlich außerordentlich erschwert.

Einen interessanten Beitrag zu den Reifungsproblemen veröffentlichte auch unlängst A. Steigmann[1]). Steigmann stellt einen zweifellos neuen Gedanken bezüglich der Rolle des Jodsilbers als Keim bei der Bromsilberkristallisation zur Diskussion und regt Versuche an, die Emulgierung in bezug auf die Korngröße dadurch zu beeinflussen, daß man zuerst hochdisperses Jodsilber für sich allein erzeugen und dieses dann als Kristallisationskeimmaterial für die Bromsilberbildung benutzen solle.

Versuche nach dieser Richtung scheinen bislang noch nicht angestellt worden zu sein, wenn man nicht eine Bemerkung von J. M. Eder[2]) in diesem Sinne verstehen will, wo kurz erwähnt wird: „Besser ist jedoch der umgekehrte Weg, nämlich in die Silbernitratgelatinelösung zunächst Jodkalium und dann erst das Bromsalz zu geben." Es wäre zunächst zu prüfen, ob das Jodsilber überhaupt unter den von Steigmann ins Auge gefaßten Verhältnissen als Keim für die Bromsilberkristallisation wirkt, was durchaus nicht selbstverständlich ist. Sollte dies aber der Fall sein, so müßte man sich wohl vorstellen, daß im Innern eines jeden auf

1) Phot. Ind. 1925, Nr. 9, S. 228.
2) Dieses Handb. Bd. III, 5. Aufl., S. 121.

diese Weise gebildeten Bromsilberkornes Jodsilber, außen aber reines Bromsilber sich befände. Das innen vorhandene Jodsilber würde aber wohl kaum seine bekannten schätzenswerten Wirkungen im weiteren Verlaufe der Reifung ausüben können. Immerhin ist wohl anzunehmen, daß im allgemeinen in den unter den üblichen Bedingungen erzeugten Bromjodsilberkristallen die Konzentration des Jodsilbers von innen nach außen abnimmt, womit man vielleicht auch die S. 372 erörterte Tatsache in Beziehung bringen könnte, daß unter normalen Verhältnissen bei der Entwicklung gerade der grobkörnigen jodsilberreichen Emulsionen stets nur etwa 10 % des ganzen Kornes reduziert werden; das wären also die relativ jodsilberarmen äußeren Kornpartien. Auch bei der „chemischen Kornoberflächen"-Entwicklung mit „schwachen" Entwicklern, die zur „farbigen" Entwicklung führen (s. S. 402), könnte man an diese Verhältnisse denken. Wie vorsichtig man aber bei all derartigen bloßen Spekulationen sein muß, um nicht in die bekannte dürre Heide im Goetheschen „Faust" zu geraten, zeigen wieder die interessanten Ausführungen von R. Ed. Liesegang über die komplizierten Vorgänge bei der Entwicklung gerade infolge der Anwesenheit des Jodsilbers[1]). Jedenfalls muß man die Frage: wie verteilt sich das Jodsilber im Bromsilber bei der Emulgierung? vorläufig als eine noch offene betrachten.

Eine außerordentlich wichtige Arbeit über die Rolle des Jodsilbers in den Bromsilberemulsionen wurde während des Satzes dieses Buches von W. D. Baldsiefen, V. B. Sease und F. F. Renwick veröffentlicht[2]). Die genannten Forscher bringen nämlich überzeugendes experimentelles Material für die unerwartete Erkenntnis, daß getrennt emulgiertes Jodsilber noch mit fertig gebildetem Bromsilber reagieren kann. Allerdings geht diese Tatsache auch schon aus einer älteren Beobachtung von J. M. Eder[3]) hervor, der mehrfach das Auftreten zweier spektraler Maxima bei derartig gemischten Jod- und Bromsilberemulsionen feststellte. Dabei trat anfänglich ein Empfindlichkeits*verlust* gegenüber dem reinen Bromsilber ein, worauf bei weiterer Reifung aber eine Empfindlichkeitszunahme mit einem geschlossenen spektralen Bande auftrat.

---

1) Röntgentaschenbuch Bd. IX (1924), S. 100.
2) Phot. Journ. 1926, S. 163.
3) Dieses Handb. Bd. III, 5. Aufl., S. 117 u. 145.

B a l d s i e f e n, S e a s e und R e n w i c k bereiteten eine reine Jodsilberemulsion, deren Rezept sie bekannt geben und die eine ziemlich stark variierende Korngröße ergab, die sie nach ihrem bereits oben S. 12 geschilderten S e d i m e n t a t i o n s - v e r f a h r e n in Einzelteile von verschiedener Korngröße zerlegten. Von solchen Jodsilberemulsionen ließen sie nun jeweils ein Quantum während der Bildung einer Bromsilberemulsion von Anfang an zugegen sein und fanden dann, daß die entstehenden Bromjodsilberemulsionen sich weder voneinander, noch von einer mit der äquivalenten Jod k a l i u m menge hergestellten Emulsion unterschieden, daß es überhaupt n u r auf die Q u a n t i t ä t des Jodsilbers und gar nicht auf dessen Korngröße ankam. Die Forscher nahmen zuerst an, daß während der Emulgierung die größeren Jodsilberteilchen, die nach ihren Mikrophotogrammen ausgeprägte Kristallstruktur erkennen lassen, durch das Bromsalz zu kleineren Teilchen peptisiert worden seien, sie konnten aber hiervon nichts entdecken. Wenn man indessen zu einer f e r t i g e n Bromsilberemulsion das Jodsilber zufügte, so fand ein Empfindlichkeits v e r l u s t statt, was ja in Übereinstimmung mit der oben wiedergegebenen Beobachtung von E d e r stehen würde.

B a l d s i e f e n, S e a s e und R e n w i c k schreiben:

„Wir müssen also schließen, daß, wenn emulgiertes Jodsilber zu einer frisch hergestellten Bromsilberemulsion zugefügt wird, die letztere imstande ist, die Jodsilberkörner zu peptisieren und mit ihnen gemischte Jodbromsilberkörner zu bilden. Diese Peptisation ist, wie wir gesehen haben, nicht dem überschüssigen Alkalibromid zuzuschreiben und das angegebene Resultat, bei dem das Jodid der fertigen Emulsion zugegeben worden war, weist darauf hin, daß während des Reifungsprozesses diese peptisierende Wirkung rasch zerstört wird.

Diese Ergebnisse und Schlußfolgerungen haben eine wichtige Bedeutung für die Theorie des Emulsionsprozesses und werden zweifellos noch eingehende Untersuchung erfahren müssen, um angenommen zu werden, aber wir möchten doch die Aufmerksamkeit darauf lenken wegen ihrer allgemeineren wissenschaftlichen Bedeutung, da wir keinen andern Fall kennen, in dem die Oberflächenkräfte neu gebildeter fester Partikel groß genug befunden worden wären, um eine andere feste Suspension zu peptisieren.“

Die zahlreichen interessanten Einzelheiten der Arbeit von B a l d - s i e f e n, S e a s e und R e n w i c k können hier leider nicht mehr

ausführlich besprochen werden. Erwähnt möge noch sein, daß die Autoren ihrer Abhandlung eine ausführliche Literaturzusammenstellung über die bisherigen Untersuchungen auf diesem Gebiete vorausschicken. Aus dieser ist besonders interessant eine schon 1885 von A. L. Henderson veröffentlichte Zusammenstellung aller nur möglichen Varianten in der Art der Jodsilberbildung innerhalb der Bromsilberemulsion und als erster Fall wird sogar schon die oben erwähnte Möglichkeit aufgezählt, daß man zuerst das Jodsilber und dann erst das Bromsilber erzeugen kann.

Anschließend an den Vortrag, den Renwick in der Royal Photographic Society am 19. Januar 1926 über die in Gemeinschaft mit Baldsiefen und Sease ausgeführte Arbeit hielt, fand eine sehr rege Diskussion statt, an der sich u. a. Dr. T. Slater Price lebhaft beteiligte. Dieser Forscher brachte besonders die Vermutung zum Ausdruck, daß es sich bei jenen Versuchen weniger um eine Peptisierung des Jodsilbers durch das Bromsilber, sondern um einen Einfluß der Bromionen des überschüssigen Alkalibromides gehandelt haben müsse.

Renwick hat weitere Mitteilungen in Aussicht gestellt, denen man mit Spannung entgegensehen muß. Wenn sich die Auffassung von Baldsiefen, Sease und Renwick weiter bewährt, so sind manche bisher anerkannte Vorstellungen über die Rolle des Jodsilbers in den photographischen Emulsionen zu revidieren.

Weitere wichtige Ausführungen über die Bedeutung des Jodsilbers in den Emulsionen finden sich in der Originalarbeit von Sheppard und Trivelli Kap. XVII, sowie S. 546 u. f.

Das sogenannte Silberoxyd-Ammoniak, richtiger Silbernitrat-Ammoniak, d. h. eine ammoniakalische Lösung von Silbernitrat, enthält nach den übereinstimmenden Resultaten mehrerer Forscher das Silber in Form von komplexen Ionen der Zusammensetzung $Ag(NH_3)_2$, die mit ihren Komponenten nach der Gleichung $[Ag^{\cdot}] \cdot [NH_3]^2 = k\,[Ag(NH_3)_2]$ ins Gleichgewicht treten [1]).

Auf die Anwendung besonderer Mischungsarten für photographische Emulsionen erhielt W. Scheffer 2 Patente (D. R. P. Nr. 297 708 und D. R. P. 304 737), die hier nach Eders Jahrbuch für 1915 bis 1920, S. 366 referiert werden.

1) Kohlschütter und Fischmann, „Über Bildungsformen des Silbers", Annalen der Chemie, Bd. 387, (1912) S. 93.

1. D. R. P. 297 708. Nach diesem Verfahren soll man feinkörnige, hochempfindliche Emulsionen erhalten, indem man die das Bromkalium enthaltende Gelatinelösung über eine breite flache Rinne in stetigem Strome kreisen läßt und auf dieselbe das Silbernitrat in Form feinster Teilchen mit einem Zerstäuber aufbläst, oder man bläst die beiden Lösungen in zerstäubter Form ineinander und fängt die gebildete Emulsion auf. Statt Druckluft kann man auch erwärmtes Ammoniak benutzen, um besonders hohe Empfindlichkeit zu erzielen. (Vgl. Phot. Korr. 1917, S. 340.)

2. Auf die Herstellung photographischer Emulsionen erhielt W. Scheffer das D. R. P. Nr. 304 737. Nach Versuchen werden die Körner eines Niederschlages dann am feinsten, wenn die Mischung der beiden Lösungen, die den Niederschlag ergeben, im Augenblick und am Orte des Zusammentretens möglichst innig ist. Man kann nach dieser Erfindung an der Berührungsstelle eine vollkommene Mischung der beiden Lösungen erreichen, wenn man sie an einer Dialysatormembran zusammentreten läßt. Man kann auch mehrere Dialysatormembranen verwenden, deren jede einen besonderen Stoff mit einer eigenartigen Wirkung durchtreten läßt. Den Inhalt der Gefäße hält man durch ein Rührwerk in ständiger Bewegung. Durch Erwärmen des Inhaltes der Gefäße auf die gleiche oder auf verschiedene Temperaturen kann man besondere Wirkungen erzielen, ebenso dadurch, daß man die Gefäße unter verschiedenen Druck setzt. (Chemiker-Ztg. 1918, Repert. Nr. 85/87. Phot. Korr. 1918, S. 386.)

Ob die Schefferschen Verfahren technische Bedeutung erlangt haben, ist nicht bekannt geworden.

Über Reifungsverhinderung durch Säuren s. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1914, S. 303. Außer der bekannten verzögernden Wirkung der Säuren im Siedeverfahren, die auf der Verhinderung der Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine beruht, kann auch dadurch eine Reifungsverhinderung eintreten, daß die Komplexsalze der Silberhaloide mit überschüssigen Haloidsalzen durch Säuren zersetzt werden. Dadurch wird die Kornvergrößerung hintangehalten.

Nitrate bei der Reifung.

Von P. Knoche[1]) ist vor kurzem angegeben worden, daß „besonders den Nitraten eine wesentliche Rolle bei der Reifung zukomme". Die Begründung dieser Ansicht von Knoche ist nicht leicht verständlich, wie denn dieser Autor überhaupt recht ungewöhnliche Vorstellungen über oxydierende Körper und deren photographische Bedeutung zum Ausdruck bringt.

H. H. Schmidt[2]) spricht ganz kurz von „Adsorptionskräften der Gelatine, die durch gewisse Salze, z. B. Nitrate in günstiger Weise beeinflußt werden können". Leider gibt auch Schmidt keine nachprüfbaren Daten.

Eine wesentliche, wenn auch anders geartete Rolle als Knoche schreiben G. Kögel und A. Steigmann[3]) den Nitraten beim Emulsionsprozeß zu. Sie nehmen sogar an, „daß bei der Emulgierung infolge der Bildung von Nitraten ein desensibilisierender Körper entstehe, aus dem durch Reduktion leicht ein noch stärkerer Desensibilisator entstehen kann." Dies erscheint ihnen „nicht ohne technische Be-

---

1) P. Knoche, Phot. Ind. 1926, S. 433 und an dort zitierten früheren Orten.
2) H. H. Schmidt, Z. wiss. Photogr. XXIII (1925), S. 201 u. f.
3) G. Kögel u. A. Steigmann, Phot. Ind. 1925, S. 1388.

deutung." Die genannten Forscher scheinen selbst keine Versuche mit Emulsionen nach dieser Richtung angestellt zu haben. Ich möchte demgegenüber zunächst bemerken, daß es mir nicht gelungen ist, die von Kögel und Steigmann beobachtete desensibilisierende Wirkung von Kaliumnitrat auf fertige Platten zu bestätigen. Ich erwähnte auch vor langer Zeit [1]) schon einmal, daß die Imprägnierung einer Platte mit Kaliumnitrat keine andere Wirkung habe als die mit Wasser. Nach der Veröffentlichung von Kögel und Steigmann prüfte ich diesen alten Versuch an verschiedenen Plattensorten und mit Nitrat verschiedener Provenienz nach, fand aber meinen negativen Befund bestätigt.

Die Kaliumnitratreaktion im Sinne von Kögel und Steigmann ist also von unbekannten Versuchsbedingungen abhängig und kann daher wohl nicht als Stütze einer so verallgemeinernden Theorie, wie sie Kögel und Steigmann aufstellen, herangezogen werden.

Eine Wirkung des Kaliumnitrates beim Emulsionsprozeß habe ich nie beobachtet, weder im günstigen Sinne, wie Knoche, noch im ungünstigen, wie Kögel und Steigmann. Nach älteren nicht veröffentlichten Aufzeichnungen stellte ich vor vielen Jahren folgende Versuche an. Eine ammoniakalische Bromsilberemulsion wurde ohne weitere Reifung zunächst gründlich gewaschen und nach dem Schmelzen in zwei Teile geteilt. Zur einen Hälfte wurde eine dem Bromsilber äquivalente Menge Kaliumnitrat zugefügt und dann beide Emulsionen einer mehrstündigen Reifung bei 50° unterworfen. Es wurden in verschiedenen Stadien der Reifung Proben entnommen, die Schwärzungskurven beider Emulsionen verliefen aber vollkommen gleich. Dies änderte sich auch nicht, wenn den gewaschenen Emulsionen außer dem Salpeter noch die in Betracht kommende Menge an Ammoniak zugefügt wurde.

Eine oxydierende Wirkung des Kaliumnitrates in neutraler oder gar ammoniakalischer Lösung erscheint mir übrigens auch unvorstellbar.

Auch S. E. Sheppard [2]) erwähnt in einer Auseinandersetzung mit Knoche, daß das Kaliumnitrat keinerlei Bedeutung für den Gang des Prozesses habe.

Auch die empfindlichkeitsverringernde Wirkung, die Natriumnitrit in Gegenwart von Wasser auf die Bromsilberschicht ausübt [3]), scheint nicht unter allen Umständen einzutreten, da sie zu reproduzieren mir in späterer Zeit des öfteren nicht gelang. G. A. Perley [4]) führt die desensibilisierende Wirkung der Nitrite auf eine Schirmwirkung zurück, da nach seinen Untersuchungen das Nitrit eine kräftige Absorptionswirkung im blauen Teile des Spektrums ausübt. Ich muß die Richtigkeit dieser Deutung vorläufig auf sich beruhen lassen. Jedenfalls kann aber die außerordentlich stark desensibilisierende Wirkung einer farblosen wäßrigen Lösung von Nitrit [5]) auf die direkt sichtbare Schwärzung einer Chlorsilbergela-

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1910, S. 378.

2) S. E. Sheppard, Kinotechnik VIII (1926) S. 10.

3) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1914, S. 60 und dort angeführte ältere Beobachtungen des Verf.

4) G. A. Perley, Eders Jahrb. 1913, S. 446.

5) Bei Platten, die mit Nitrit eingetrocknet sind, tritt eine solche Wirkung anscheinend nie ein! Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1906, S. 436; dieses Buch, S. 422.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

tineplatte oder des ausgefällten Chlorsilbers wohl nicht auf Lichtabsorption zurückgeführt werden.

Der Annahme von Kögel und Steigmann (a. a. O.), daß im allgemeinen die Nitrokörper ausgeprägte Desensibilisatoren seien, kann ich ebenfalls nicht beipflichten. Bei meinen Untersuchungen über Desensibilisatoren registrierte ich u. a. folgende Körper als unwirksam: m- und p-Nitrophenol, α- und γ-Dinitrophenol. Auch die Pikrinsäure (Trinitrophenol) bzw. deren Salze würden sicherlich nicht jahrelang von verschiedenen Plattenfabriken als Filterfarbstoff innerhalb der Schicht orthochromatischer Platten benutzt worden sein, wenn man einen die Empfindlichkeit chemisch schädigenden Einfluß bei ihnen beobachtet hätte. Allerdings haben Lumière und Seyewetz das Hexanitrodiphenylamin (Aurantia) als Desensibilisator empfohlen [1]).

Kögel und Steigmann geben als anscheinend einzigen von ihnen gefundenen Bromsilberdesensibilisator mit Nitrogruppe das Nitroprussidnatrium an, dessen starke Wirkung ich bestätigen kann. Aber wegen des Ausbleibens einer ähnlichen Wirkung bei den oben genannten andern Körpern mit Nitrogruppen kann man doch auch im Nitroprussidsalz gerade nicht die NO-Gruppe für den Effekt verantwortlich machen [2]).

Es sei denn, man wendet auf alle Fälle, die „der Theorie nicht gehorchen wollen" wie man heutzutage so oft sagt, das Wort des Philosophen Hegel[3]) an: „Um so schlimmer für die Tatsache!"

Nachreifung.

Beim Experimentieren mit Emulsionsrezepten findet häufig der Anfänger eine große Schwierigkeit darin, daß es fast unmöglich ist, den Vorschriften ganz bestimmte Angaben über die Einhaltung von Temperaturen und Digestionszeiten einzufügen. Besonders weil sich in dieser Beziehung verschiedene Sude von Gelatine wesentlich verschieden verhalten, sind Angaben über Emulsionsbereitung immer mit einem großen Unsicherheitskoeffizienten behaftet und der weniger erfahrene „Emulsionär" pflegt dann Mißerfolge auf seine Vorschrift oder auch auf die Gelatine zu schieben.

Auch sind für den weniger Erfahrenen Einzelheiten ihm oft nebensächlich erscheinender Art, die Mischung vorzunehmen, des

---

1) Lüppo-Cramer, Die Photogr. Stäfa-Zürich, 1921, Nr. 12;" Negativentwicklung bei hellem Lichte", II. Aufl. (1922), S. 87.

2) Das Nitroprussidsalz entsteht bekanntlich durch Oxydation von Ferrozyankalium mit Salpetersäure und bildet ein schwerlösliches Silbersalz. Es entsteht bei der Behandlung des Bromsilbers mit dem Nitroprussidnatrium also wahrscheinlich an der Kornoberfläche Nitroprussidsilber, das wegen seines Gehaltes an allerdings komplex gebundenem Eisenoxyd wohl in ähnlicher Weise desensibilisierend wirkt wie andere Eisenoxydsalze (vgl. Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte, II. Aufl. Leipzig 1922, S. 142 u. f.).

3) Zitiert nach O. Lehmann, „Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens", 2. Aufl., Leipzig 1908, S. 21.

Zerkleinerns, Waschens usw. von sehr erheblichem Einflusse und es ist beinahe unmöglich, alle diese Manipulationen genau vorzuschreiben. So kommt es, daß manchmal der eine mit einem guten Emulsionsverfahren vorzügliche, ein anderer aber unbrauchbare Resultate erzielt. Es sind übrigens auch beglaubigte Fälle bekannt, daß Emulsionstechniker, die an einem Orte oft jahrelang mit gutem Erfolge arbeiteten, bei einem örtlichen Wechsel ihrer Tätigkeit ganz andere Ergebnisse mit ihrem „Rezepte" hatten. Spielen doch auch Wasser und Trockenluft, nach bestimmten Angaben sogar die Art der Mischgefäße[1]), oft eine große Rolle beim Herstellungsprozeß der in jeder Weise so sensiblen photographischen Schichten.

Einer der am häufigsten zu beobachtenden Fehler beim Emulsionsmachen besteht darin, daß man sich an ganz bestimmte Temperaturen oder Reifungs*zeiten* anklammern will. Nun muß aber, zumal bei der Herstellung höchstempfindlicher Emulsionen der Reifungsprozeß *auf die Spitze getrieben werden*, bei gar nicht zu großen Abweichungen nach unten mangelt die Empfindlichkeit, bei etwas zu weit getriebener Reifung tritt schon störender Schleier auf. Der Prozeß muß also *in einem ganz bestimmten Stadium unterbrochen* werden. Nun kann man aber, insbesondere beim Ammoniakverfahren, kaum eine Prüfung der Emulsion so schnell vornehmen, daß nicht inzwischen jener kritische Punkt bereits überschritten wäre. Dauert doch bei manchen Verfahren der ganze Vorgang nur etwa eine Stunde.

Der Verfasser möchte daher eine Methode empfehlen, die er viele Jahre lang im Großbetriebe und bei Versuchen im kleinen mit gleich gutem Erfolge ausgeführt hat, die zwar an sich nicht neu, aber gut ist, um den Verlauf der Reifung zu kontrollieren.

---

1) Man kann außer in den ganz indifferenten Glas- und Tongefäßen allerdings auch in Nickel- oder Silbergefäßen anstandslos Emulsionen bereiten. Doch habe ich öfters bei Versuchen *im kleinen Maßstabe* beobachtet, daß Silbertöpfe sich mit einem leichten Anflug von *Schwefelsilber* überzogen, dessen Schwefel offenbar aus der *Gelatine* stammte, wie dies nach den Arbeiten von *Sheppard* ja nicht unwahrscheinlich ist. Wurde in solchen Fällen unter genau gleichen Bedingungen in Porzellantöpfen gearbeitet, so fielen die Emulsionen tatsächlich wesentlich anders aus, offenbar, weil hier keine Entfernung von vorhandenem Schwefel eintrat. Daß nun eine derartige Wirkung des Gefäßmaterials bei der *Fabrikation im großen* wenig oder *gar nicht* in die Erscheinung tritt, wäre ohne weiteres verständlich, da die Oberfläche der Gefäßwände hier keine so große Rolle mehr spielen kann.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das einfache Verfahren besteht darin, daß man die Empfindlichkeit der Emulsion von Anfang an nicht zu hoch treibt, sondern in einem mittleren Stadium, in dem allerdings die Kornstruktur bereits fertig ausgebildet sein muß (s. S. 10 u. f.), unterbricht und auswäscht. Die Entfernung der Elektrolyten muß allerdings sehr gründlich geschehen und eine Prüfung des Waschwassers mit Nesslers Reagens auf völlige Ammoniakfreiheit ist unerläßlich[1]). Man untersucht nun die Eigenschaften der Emulsion und unterwirft sie dann einer erneuten recht langsamen Nachdigestion bei etwa 37—40°, sei es nun ohne oder mit einer sehr geringen Menge von Ammoniak oder (nach Eder[2]) von Soda.

Die Hauptbequemlichkeit einer solchen Nachreifung besteht darin, daß man nun beliebig oft Proben entnehmen und daher den Prozeß genau im erwünschten Stadium unterbrechen kann. Da das Trocknen der Probeplatten Zeit erfordert, würde es zu lange aufhalten. Man prüft daher die Probeplatten im nassen Zustande, was auch in Sensitometern geschehen kann, wenn man die Intensitätsskala horizontal anordnet und mit einem geeigneten Lack überzieht, der ein Festkleben der Gelatineschicht verhindert.

Das Nachdigerierungsverfahren gestattet vielerlei Varianten, je nach der durch den ersten Prozeß bereits erreichten Empfindlichkeit, nach Temperatur und Ammoniakkonzentration, somit nach der Zeitdauer. Am besten ist es, die gewaschene Emulsion am Abend in den Thermostaten zu stellen und erst am andern Morgen eine Prüfung vorzunehmen. Man kann dann auch im weiteren Verlaufe immer wieder in den Reifungsprozeß eingreifen. Die bei der Nachreifung zugegebenen kleinen Mengen Ammoniak kann man durch vorsichtige Neutralisation mit verdünnter Essigsäure unschädlich machen.

Auf diese Weise kann man sowohl Ungleichheiten im Gelatinematerial wie auch etwaige Schwankungen bei der Emulsionsbereitung selbst weitgehend korrigieren.

Von A. Miethe[3]) wurde anstatt Ammoniak Triäthylamin als Reifungsmittel vorgeschlagen. Lüppo-Cramer[4]) verwendete Äthylendiamin und amidoessigsaures Natron zu glei-

1) Die geschmolzene Emulsion reagiert aber immer noch alkalisch.

2) Eder, Handb. Bd. III, 5. Aufl., S. 137.

3) Phot. Wochenbl. 1890, S. 182 u. 189.

4) Phot. Korr. 1903, S. 90.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

chem Zwecke. Äthylendiamin wurde in den neunziger Jahren von mir auch technisch verwendet, aber wieder aufgegeben, weil unter Umständen Spuren des nicht ausgewaschenen und schwerflüchtigen Amins die Haltbarkeit der Emulsion ungünstig beeinflußten. Eder[1]) bestätigte die günstige Wirkung des Äthylendiamins im Emulsionsprozeß.

Otto N. Witt erhielt unter Nr. 151752 ein DRP. auf die Verwendung von Pyridin als Reifungsmittel. Anstatt der ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat wird das kristallisierende Salz $AgNO_3 . C_5H_5N$ benutzt. Lüppo-Cramer[2]) prüfte das Verfahren, konnte aber irgendwelche praktische Vorteile vor den bisher bekannten Reifungsmethoden nicht beobachten.

In das Gebiet der Nachreifung gehören wohl auch die während der Drucklegung veröffentlichten Versuche von H. M. Kellner (Z. wiss. Phot. 24 [1926] 63) über Empfindlichkeitszunahme der Platten durch Erhitzen vor wie auch nach der Exposition. Ältere Versuche in dieser Richtung, besonders in bezug auf panchromatische Platten, stammen von E. Stenger, Phot. Rundschau 1911, Nr. 10.

H. H. Schmidt[3]) erwähnt auch eine Alkoholnachreifung der Bromsilbergelatine, die darin besteht, daß man die gewaschene Bromsilberemulsion in Form von Nudeln monatelang unter Alkohol aufbewahrt. Dieses Verfahren wird wohl nur in einzelnen Fabriken angewendet und eignet sich, schon des Zinsverlustes wegen, kaum für Großbetriebe.

Reifung des Jodsilbers.

Auch das Jodsilber läßt sich bis zu sehr gut ausgebildeten Kristallen reifen. Allerdings scheint dies nicht — wie bei Bromsilber — durch Ammoniak zu gelingen, wohl aber, wenn man als intermediäres Lösungsmittel Jodkalium in großem Überschuß verwendet.

5 g Gummi arabicum wurden in 160 ccm Wasser gelöst und 44 g Jodkalium zugegeben. Andererseits wurden 20 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser gelöst und die Silberlösung bei 85° beider Komponenten in die Jodidlösung gegeben. Die gelblichweiße Emulsion

1) Privatmitteilung.
2) Phot. Korr. 1905, S. 538.
3) Zeitschr. f. wiss. Phot. Bd. 23 (1925), S. 207.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wurde alsdann $^1/_2$ Stunde gekocht. In Eders Jahrb. 1910, S. 18 habe ich Mikrophotogramme abgebildet, die die Umkristallisierung des Jodsilbers zeigen.

Hat das Jodsilber von vornherein einen genügend hohen Dispersitätsgrad, so genügt seine Löslichkeit in Ammoniak, um es zu reifen. So geht beispielsweise kornlose Jodsilbergelatine, nach Art der Lippmannplatten hergestellt und als fertige Platte über eine Schale mit konz. Ammoniak gelegt, langsam in stark lichtabsorbierendes, aber immer noch relativ feinkörniges gelbes Jodid über. Weiteres über die Reifung und sonstige Eigenschaften des Jodsilbers s. S. 567, 572, 580.

R. Abegg und K. Hellwig[1]) ließen sich 1899 ein Verfahren zur Herstellung von Halogensilberemulsionen patentieren, das auf der Verwendung der Komplexsalze beruht. Das durch Verdünnung der Komplexsalzlösungen von Halogensilber mit Alkalihaloiden durch Spaltung mit Wasser abgeschiedene Halogensilber ist so fein, daß es sich nur schwierig von dem löslichen Komplexsalzbestandteil (Halogenalkali oder Silbernitrat) durch Filtrieren oder Dekantieren trennen läßt. Nimmt man die Abscheidung sofort in dem Bindemittel vor, wie z. B. durch Eingießen der Komplexsalzlösung in die Gelatinelösung, so erstarrt letztere wegen des hohen Salzgehaltes nicht und ist daher nicht, wie gewöhnliche erstarrte Emulsion, in Nudeln auswaschbar. Dagegen gelingt die Entziehung der löslichen Salze entweder aus der Komplexsalzlösung oder der mittels dieser hergestellten Gelatineemulsion leicht durch Dialyse. Die Patentinhaber ließen das Verfahren fallen, da es nicht den gehegten Erwartungen entsprach, wie Lüppo-Cramer[2]) auf Grund privater Informationen bei Prof. Abegg mitteilte. In der Tat lassen sich Emulsionen von Bromsilber und Chlorsilber nur sehr schwer nach dem Abegg-Hellwigschen Prinzip herstellen, da zur Lösung von AgBr und noch mehr von AgCl so große Mengen von Halogensalz erforderlich sind, daß dieselben die Gelatine völlig verflüssigen und die Salze daher stets durch Dialyse entfernt werden müssen. Dagegen läßt sich das Jodsilber, das ja in Form seiner Komplexsalze viel leichter löslich ist als die andern Silberhaloide, leicht nach dem Komplexsalzprinzip als Emulsion gewinnen. 10 g frisch gefälltes Jodsilber lösen sich mit 20 g Jodkalium und Wasser bis zu 30 ccm Lösung, während die gleiche Menge Bromsilber nicht

1) Eders Jahrb. 1901, S. 638.
2) Eders Jahrb. 1905, S. 63.

einmal durch die 10fache Menge Bromsalz und nicht einmal in der Siedetemperatur ganz in Lösung gebracht werden kann.

Die durch Eingießen der Jodsilber-Jodkaliumlösung in Gummiarabikumlösung erhaltene homogene und gut deckende Emulsion kann man durch eine verhältnismäßig nicht einmal große Quantität Gelatine in normaler Weise zum Erstarren bringen und auswaschen, doch zeigen auch derartige Jodsilberschichten keine Vorteile vor anderen Jodsilberemulsionen[1]).

Eine „Reifung" des Silberzitrates.

Gießt man bei Zimmertemperatur zehnprozentige Silbernitratlösung in ein gleiches Volum zehnprozentiger Natriumzitratlösung so erhält man das Silberzitrat als einen dicken weißen Brei, der eine starke optische Deckung zeigt und unter dem Mikroskop auch bei starken Vergrößerungen keinerlei Kornstruktur erkennen läßt. Überläßt man den Brei bei Lichtausschluß einige Stunden sich selbst, so ist eine schon makroskopisch sehr deutlich erkennbare Veränderung mit ihm vorgegangen. Das Silberzitratgel hat, ähnlich wie dies bei den Silberhaloiden der Fall ist, ein viel kleineres Volumen angenommen, so daß man jetzt nicht mehr einen steifen Brei hat, sondern eine Flüssigkeit mit einem äußerlich scheinbar kristallinischen Bodenkörper. Unter dem Mikroskop sieht man eigentümliche kugelige Gebilde, die bei schwächeren Vergrößerungen ganz ähnlich dem Korn mancher Trockenplatten erscheinen. Bei starker Vergrößerung (Oelimmersion) zeigen sich rundliche Gebilde, die in der Mitte eigenartige Einkerbungen zeigen.

In Eders Jahrb. f. 1911 wurden derartige Präparate von mir bildlich wiedergegeben.

Es ist nicht ohne Interesse, daß auch das im Verhältnis zu den Silberhaloiden leicht lösliche Silberzitrat einer ähnlichen freiwilligen Strukturänderung unterliegt.

Reifungskristallisation des Rhodansilbers.

Gelegentlich einer Untersuchung über Rhodansilbergelatine, deren photographische Eigenschaften ich früher beschrieb[2]), wurde beobachtet, daß die zunächst sehr feinkörnige Emulsion schon bei kurzem Erwärmen mit geringem Überschuß von Rhodanammonium in ver-

1) Lüppo-Cramer, a. a. O., S. 64.
2) Eders Jahrb. f. 1909, S. 114.

hältnismäßig sehr große und schön ausgebildete Kristalle übergeht, die je nach den Bedingungen verschiedene Formen zeigen. Die Abbildungen 13 und 14 geben das Korn solcher gereifter Rhodansilbergelatineemulsionen bei 1200facher Vergrößerung wieder.

Über die „Umkristallisation“ sogenannter „amorpher“ Niederschläge hat P. P. von Weimarn[1]) sehr wichtige Untersuchungen veröffentlicht, aus denen mit großer Wahrscheinlichkeit hervorgeht, daß alle derartige Niederschläge schon von Anfang an nicht amorph, sondern nur kryptokristallinisch sind. Es gelang dem genannten Forscher (a. a. O. S. 59) sogar, $BaSO_4$-Kristalle bis 2 cm

Abb. 13.

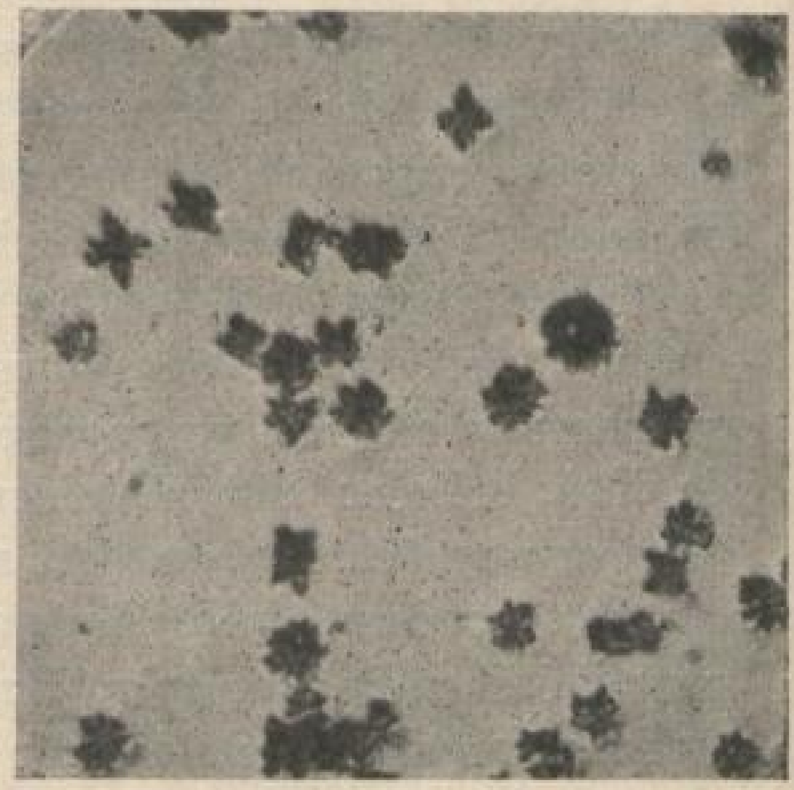


Abb. 14.

Reifungskristallisationen von Rhodansilber.

Länge, 0,5 cm Breite und 0,3 cm Dicke herzustellen, indem er im Laufe einer Woche eine $BaSO_4$-Lösung in konzentrierter H_2SO_4 nahe der Siedetemperatur der Lösung eindampfte.

Für die Erkenntnis des photographischen Reifungsprozesses sind die allgemeineren Resultate von Weimarns vom größten Interesse.

1) P. P. von Weimarn, Grundzüge der Dispersoidchemie (Dresden 1911), 59, 116 und an andern Stellen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ZWEITES KAPITEL.

LICHTREIFUNGEN.

In bestimmten Fällen sind auch Reifungserscheinungen beobachtet worden, bei denen die Lichtwirkung eine Rolle spielt. Am eingehendsten studiert wurde in dieser Richtung das Quecksilberjodid.

In älteren Untersuchungen zur Photochemie des Quecksilberjodids[1]) zeigte ich, daß das in Gelatine emulgierte gelblichweiße Quecksilberjodid durch einen der Reifung der Bromsilbergelatine ganz analogen Vorgang in die rote Modifikation übergeht. Bei der relativ leichten Löslichkeit des Quecksilberjodids verläuft diese Umwandlung ziemlich rasch, besonders wenn man einen Überschuß an Quecksilberchlorid bei der Ausfällung vermeidet. Ich gab folgende Vorschrift[2]) als besonders geeignet an: Zu einer Lösung von 20 g Gelatine in 400 ccm Wasser fügt man eine heiße Lösung von 8 g Sublimat in 80 ccm Wasser und darauf bei 40° beider Lösungen 10 g Jodkalium gelöst in 50 ccm Wasser. Die zuerst gelblichweiße Emulsion wird bereits nach 5 Minuten langem Kochen rotorange und steigert ihre Farbe bei weiterem 10 Minuten langen Kochen zu einem tiefen Rot. Mikroskopisch erkennt man eine Vergrößerung des Kornes bei diesem Reifungsvorgange, auch zeigt sich schon an dem Absetzen eines intensiv rot gefärbten Bodensatzes beim längeren Stehen der Emulsion in den Anfangsstadien der Reifung, daß ein spezifisch schwereres oder ein weniger disperses Produkt entsteht. Auch die Tatsache, daß in Gummi arabicum als Schutzkolloid im allgemeinen stets sofort rotes HgJ_2 entsteht, unter denselben Bedingungen, die in der stärker schützenden Gelatine das gelbe Jodid liefern, steht damit im Einklang, daß das rote Jodid weniger dispers ist als das gelbe.

Meine Befunde über den Reifungsvorgang des Quecksilberjodides wurden auch von F. Kropf[3]) in der Hauptsache bestätigt; auf

---

1) Eders Jahrb. f. 1903, 30; Zeitschr. f. wiss. Phot. **1**, 50; Phot. Korr. 1903, 615.
2) Phot. Korr. 1913, 719.
3) Phot. Rundschau **24**, 185 (1910).

einige abweichende Resultate komme ich später zurück. Daß eine Umwandlung der gelben Modifikation des HgJ_2 in die rote mit einer regelrechten Reifung parallel geht, zeigte ich auch an einem Diffusionsversuch in Gallerte, der ebenfalls noch berührt werden wird.

Auch Trivelli und Sheppard[1]) studierten eingehend das Verhalten des Quecksilberjodids als eines typischen Beispiels der Ostwald-Reifung. Besonders interessant sind die Zentrifugierungsversuche dieser Forscher, mittelst deren sie den Übergang der gelben Form in die rote verfolgten.

Nun ist lange bekannt, daß das gelbe Quecksilberjodid auch durch Belichtung rot wird. Die Entdeckung dieser Tatsache wird in der Literatur[2]) mehrfach R. Weber zugeschrieben, doch konnte ich in der Originalarbeit[3]) von Rudolf Weber: „Über die Wärmeentwicklung bei molekularen Veränderungen des Schwefels und des Quecksilberjodids" keinerlei Angabe über die Wirkung gerade des Lichtes auf das Quecksilberjodid finden. Weber schreibt nur: „Diese gelben Kristalle röten sich nach kurzer Zeit von selbst; Berührung oder geringe andere Veranlassungen beschleunigen diese Rötung sehr." Auch in der Abhandlung von Hugo Schiff[4]): „Über die isomeren Zustände des Quecksilberjodids" findet sich nichts über Lichtwirkung, doch läßt sich ein Widerspruch zwischen Schiff und Reynoso[5]) über das verschiedene Verhalten der alkoholischen Lösungen des HgJ_2 beim Ausfällen mit Wasser möglicherweise dadurch erklären, daß der eine Forscher (Reynoso) bei intensiver Belichtung arbeitete, der andere nicht. Übrigens findet sich schon 1855 die Angabe von Selmi[6]), daß „bekanntlich" das Quecksilberjodid aus seinen Lösungen bei plötzlicher Fällung, z. B. bei Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung, sich gewöhnlich zuerst in der gelben Modifikation abscheide und diese dann in die rote übergehe. Von Lichtwirkung ist auch hier nicht die Rede. Immerhin zeigen die Zitate von Eder und Roloff, daß die Umwandlung des gelben Quecksilberjodides in das rote auch durch Licht schon lange bekannt ist.

1) The Silver Bromide Grain in Photogr. Emulsions (Rochester 1921) S. 62.

2) Eder, Photochemie (Halle 1906), 122. A. Roloff, Arch. f. wiss Phot. **1**, 81.

3) Poggend. Ann. d. Phys. u. Chem. **100**, 131 (1857).

4) Ann. d. Chem. u. Pharmazie **111**, 371 (1859).

5) Compt. rend. **39**, 696.

6) Cimento **1**, 183, referiert im Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem., Phys. usw. von Liebig u. Kopp 1855, 417.

Auch bei meinen Versuchen mit emulgiertem Quecksilberjodid war mir die Farbenumwandlung der gelblichweißen Modifikation des HgJ_2 in die rote durch Lichtwirkung auf die flüssige Emulsion häufig aufgefallen. Kropf beschreibt ebenfalls diesen Vorgang folgendermaßen: „Ähnlich der Wärme wirkt das Licht. Eine mit Quecksilberchlorid-Überschuß bei 35° mit Gelatine im Reagenzrohr hergestellte Emulsion wurde an der dem Lichte zugewandten Seite rosenrot. Eine andere, ebenso mit Jodkali-Überschuß bei 80° hergestellte Emulsion blieb im Lichte unverändert gelb."

Wilhelm Ostwald[1]) hat gelegentlich einer Besprechung des Buches „Die Allotropie der chemischen Elemente" von Julius Meyer den Übergang des gelben Quecksilberjodids in das rote durch Lichtwirkung als ein Beispiel dafür herangezogen, daß durch das Licht auch polymorphe Modifikationen ineinander verwandelt werden. Wilhelm Ostwald schreibt: „Ich erinnere mich selbst, wie ich gelegentlich, um das erste Auftreten der gelben Form des Quecksilberjodids bei der Fällung mit Wasser aus alkoholischer Lösung zu zeigen, den Versuch in einem Probierrohr angestellt und dieses dann zufällig in das Sonnenlicht gerückt hatte. Die gelbliche Flüssigkeit bekam eine rote Seite, wie ein in der Sonne gereifter Apfel. Als ich dann die Fällung des Quecksilberjodids in Gegenwart eines Kolloïdstoffes ausführte, wodurch die gelbe Farbe sehr lange haltbar wird, konnte man damit ein lichtempfindliches Papier herstellen, welches rote Zeichnungen auf hellem Grunde gab."

Bei meinen zahlreichen Versuchen über die eventuelle Verwertbarkeit des Quecksilberjodids in der Photographie war mir niemals eine Rotfärbung der trockenen Schichten im Lichte begegnet, vielmehr hatten meine gelblichweiß gefärbten Quecksilberjodidgelatineplatten bei langer Bestrahlung mit Tageslicht stets nur eine Braunfärbung geliefert, eine Jodabspaltung, die bei darauffolgender Benetzung mit Wasser zum größten Teil wieder abgeklungen war[2]). Es schien daher von großem Interesse, aufzuklären, an welche Bedingungen die Farbenumwandlung zu dem charakteristischen Rot geknüpft sei.

Gießt man eine gesättigte alkoholische Lösung von Quecksilberjodid in Wasser (1 Teil zu 3 Teilen), so erhält man eine gelblichweiße, sehr „feinkörnige Emulsion". H. Schiff bemerkt a. a. O. hierzu:

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **79**, 253 (1912).
2) Phot. Korr. 1904, 402.

„Es mag noch die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, daß die weingeistige Lösung von Quecksilberjodid sich bei Wasserzusatz gerade so verhält, wie eine derartige Lösung von Benzoesäure. Die Flüssigkeit zeigt sich zuerst vollkommen milchig und erst nach einigen Stunden scheiden sich glänzende rhombische Tafeln aus. Unter dem Polarisationsmikroskop betrachtet, zeigen dieselben sehr schöne Spektra; die roten Kristalle lassen nichts derart erkennen."

Hebt man eine Hälfte einer solchen milchigen Suspension im Dunkeln auf und stellt die andere ins Sonnenlicht, so färbt sich die letztere in wenigen Minuten dunkelrot. Im diffusen Tageslichte dauert die Umwandlung entsprechend länger. Mit dieser Rotfärbung ist nun offensichtlich eine beträchtliche Verringerung des Dispersitätsgrades verbunden: das rote Jodid setzt sich zum größten Teil zu Boden, während das unbelichtete sehr fein suspendiert bleibt und sich in der Farbe nur wenig verändert. Besonders sinnfällig kann man die Veränderung durch die Belichtung demonstrieren, wenn man die Suspensionen in Reagenzröhren nebeneinander aufschüttelt. Die unbelichtete gelbliche Milch ist undurchsichtig, während die grobe rote Suspension ganz durchsichtig ist. Erst nach vielen Stunden geht auch das unbelichtete Jodid zu einem Teil in rotes über.

Bei einer etwas veränderten Versuchsanordnung läßt sich die Zunahme der Teilchengröße durch die Belichtung besonders deutlich zeigen und auch photographisch festhalten. Nach der Ausfällung der alkoholischen Quecksilberjodidlösung durch Wasser wurden möglichst dünne Schichten der milchigen Suspension in Petrischalen ausgegossen und der freiwilligen Verdunstung überlassen; eine Schale im Dunkeln, eine bei Zutritt von schwachem diffusen Tageslicht. Nach dem Eintrocknen zeigte sich bei mikroskopischer Betrachtung der dem Lichte ausgesetzt gewesenen Schale (400 fache Vergr.) das Bild der Abbildung 15. Die großen Kristalle sind rot, die kleineren gelblich. Man erkennt um jeden roten Kristall herum einen salzfreien Hof und hat damit alle Merkmale einer stattgehabten Reifung, in ähnlicher Weise, wie sie meine Mikrophotogramme der Reifung von Bromsilbergelatine durch Ammoniakdampf zeigten[1]).

Die im Dunkeln eingetrocknete Vergleichslösung zeigt nur

---

1) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **9**, 240 (1911); **10**, 295 (1912); **11**, 74 (1912). Phot. Rundschau 1911, 176 u. 289. Phot. Korr. 1912, 524; 1913, 135. Dieses Buch S. 6.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

gleichmäßig die kleineren gelblichweißen Kristalle; nur sehr vereinzelt findet sich ein rotes Teilchen darunter.

Wie zu erwarten war, gelingt dieser Versuch einer durch Licht beschleunigten Reifung des Quecksilberjodids nur, solange die Suspension noch nicht eingetrocknet ist. Sind durch die Eintrocknung die Teilchen unbeweglich geworden, bzw. ist das zur Komplexvergrößerung erforderliche Quecksilberjodid nicht mehr in Lösung, so findet bei der Belichtung keine Vergrößerung der Teilchen und damit auch kein Farbenübergang in Rot mehr statt, sondern es tritt nur die durch rein photochemische Reduktion bedingte Braunfärbung ein.

Es war nach diesen Ergebnissen zu vermuten, daß auch bei der gelben Quecksilberjodid*gelatine* die photochemische Umwandlung in die rote Modifikation nur dadurch verhindert sein würde, daß die

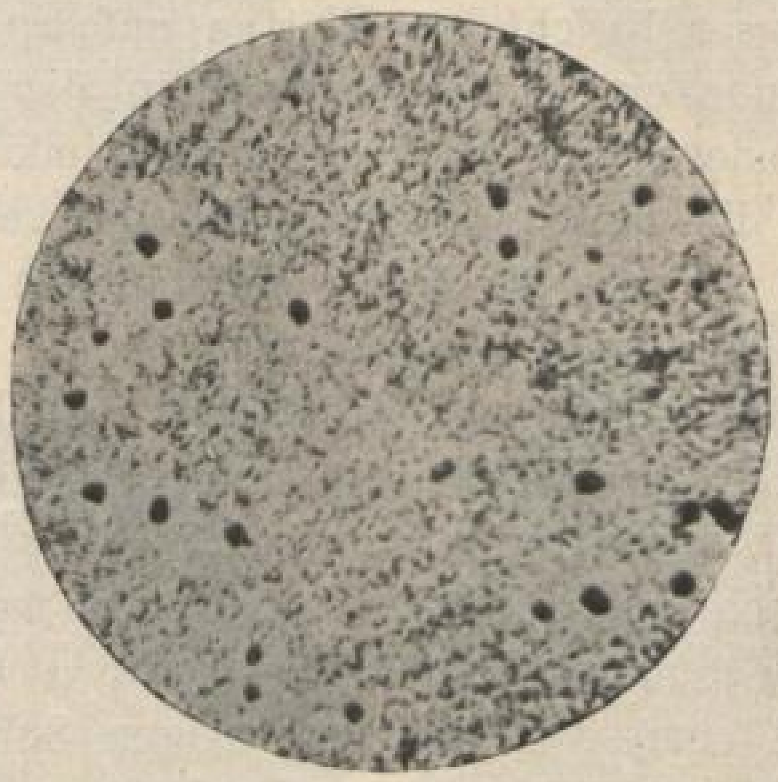


Abb. 15.

trockenen Schichten natürlich keine Diffusion mehr gestatten. Dies bestätigte sich in eklatanter Weise. Wurde eine Quecksilberjodidgelatineplatte *unter Wasser* dem Sonnenlichte ausgesetzt, so lief sie im Verlaufe von 1—2 Stunden in rein roter Farbe an, während die daneben belichtete trockene Kontrollplatte sich hellbraun färbte. Über die mikroskopischen Befunde wird weiter unten berichtet werden.

Belichtet man die gelbe Quecksilberjodidplatte unter fünfprozentiger Natriumnitritlösung 1—2 Stunden lang im Sonnenlichte, so wird sie *grün* gefärbt unter Bildung von Quecksilberjodür[1]). Wäh-

1) Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1907, 132.

rend die unter Wasser unter gleichen Umständen rot gewordene Schicht sich in Thiosulfat glasklar ausfixiert, hinterbleibt auf der unter dem Halogenabsorbens grün angelaufenen Platte nach dem Fixieren ein dunkelbrauner Rückstand von kolloidem Quecksilber. Wir haben hier einen ähnlichen Antagonismus, wie er von C. Schultz-Sellack[1]) bei der Wirkung des Lichtes auf das Jodsilber festgestellt wurde: halogenabsorbierende Agenzien unterstützen die rein photochemische Reduktion, beeinträchtigen aber auch gleichzeitig die physikalische Zerteilung des Jodsilbers. Auch das Umgekehrte ließ sich bei einzelnen meiner Quecksilberjodidemulsionen nachweisen: unter zweiprozentiger Ammoniumpersulfatlösung liefen die gelben Quecksilberjodidemulsionen noch erheblich reiner rot an als unter Wasser. Der Antagonismus in den Wirkungen tritt ja auch sehr deutlich in dem Verhalten der trockenen und der unter Wasser belichteten Platten auf: in den trockenen Schichten erfolgt nur eine Jodabspaltung, in den nassen ist die Jodabspaltung gehindert, weil die Tendenz zur Umkehrung des Prozesses zu groß ist; die ganze strahlende Energie kann also auf die Reifung verwendet werden, die in der gequollenen Gelatineschicht sehr günstige Vorbedingungen findet.

Eine weitere Bestätigung des Resultates, daß die Umwandlung des gelben Jodquecksilbers in das rote unter den geschilderten Bedingungen eine Reifung darstellt, die durch das Licht beschleunigt wird, zeigt auch folgender Versuch. Setzt man auf eine erstarrte Gallerte, die außer zehn Proz. Gelatine 1 Proz. Jodkalium enthält, Tropfen (1 ccm) einer vierprozentigen Sublimatlösung, so bildet sich nach einiger Zeit in größerer Entfernung um den Tropfenkreis herum zunächst ein Kreis von gelblichweißem Quecksilberjodid. Nach längerer Diffusion (mehrere Stunden) bildet sich außerhalb des gelben Ringes ein roter, der langsam nach außen in roter Farbe wächst. Das aus der Gallerte nachdiffundierende Jodkalium reift hier infolge seiner lösenden Wirkung das gelbe Quecksilberjodid zu rotem[2]). Führt man diesen Versuch nun bei Zutritt von hellem Tageslichte aus, so tritt die Umwandlung zu rot schon in nächster Nähe des Tropfens und viel rascher und intensiver ein[3]).

1) Poggend. Ann. d. Physik u. Chem. **143,** 439 (1871). Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1909, 245; Koll.-Zeitschr. **7, 42** (1910); Das latente Bild (Halle 1911), 2.

2) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **5,** 250 (1909).

3) Es wurden dabei mehrfach zwei Liesegangsche Ringe in roter Farbe beobachtet, die durch eine schmale gelbe Zone getrennt waren.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Wie schon aus der zitierten Angabe von *Kropf* hervorgeht, zeigt *nicht jede* Gelatineemulsion von gelbem Jodquecksilber die Umwandlung in die rote Modifikation durch Lichtwirkung. Ich füge hier die Vorschrift an, nach der ich die für den vorliegenden Zweck

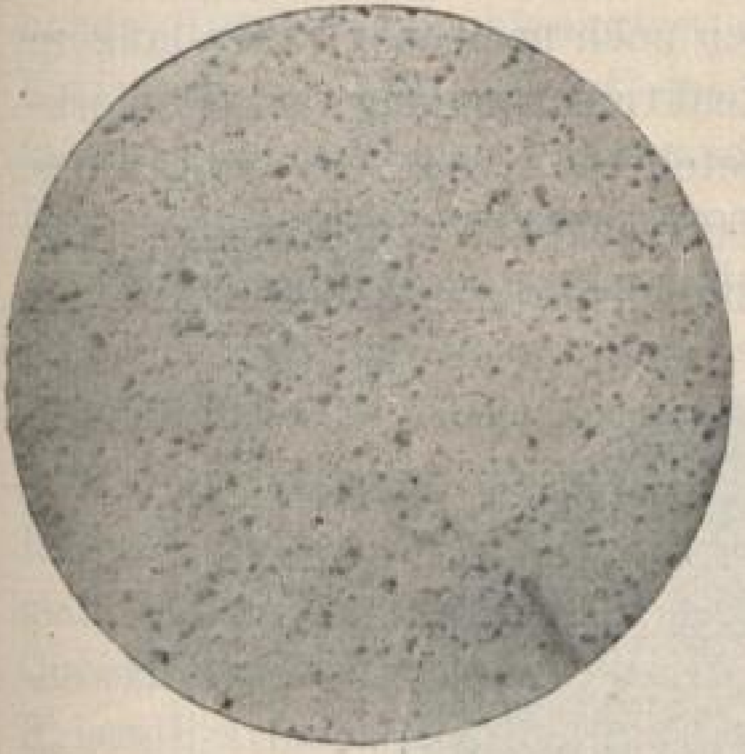


Abb. 16.

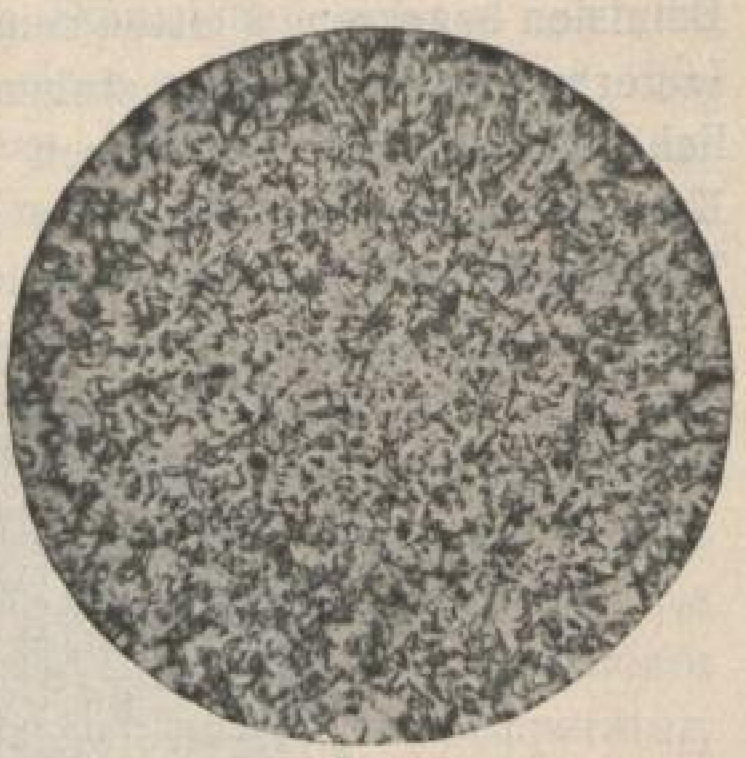


Abb. 17.

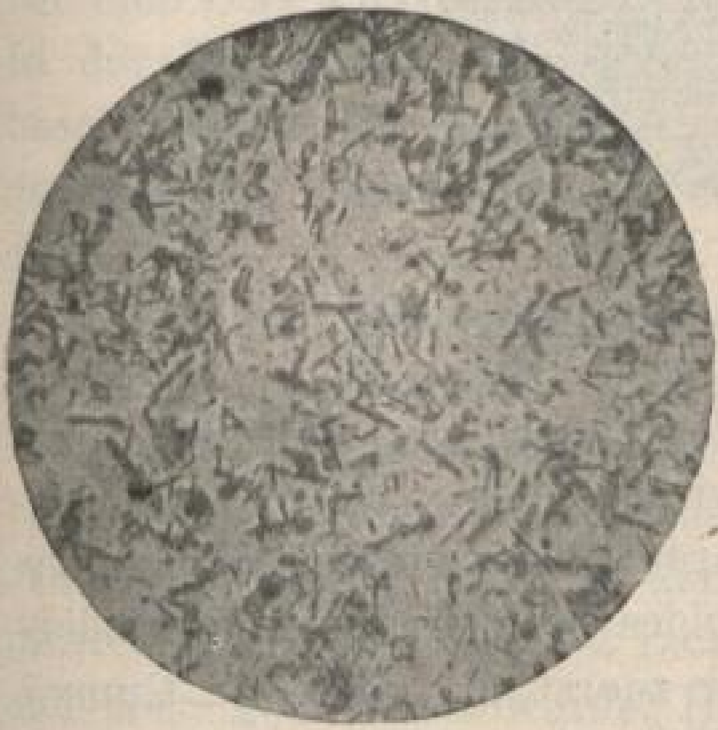


Abb. 18.

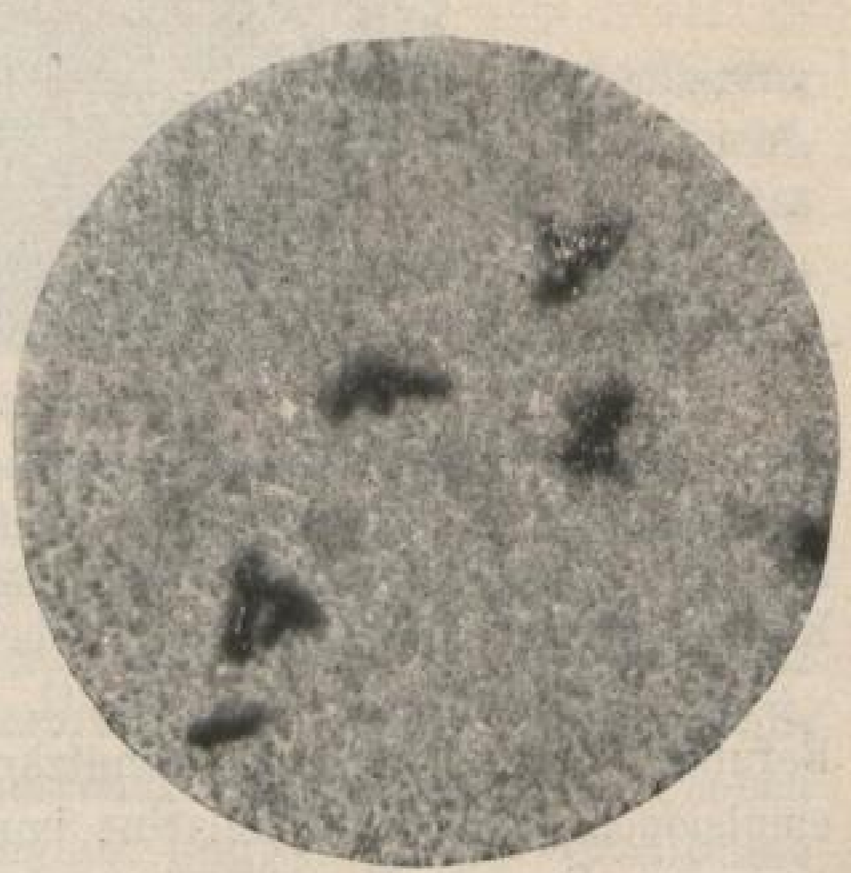


Abb. 19.

Zur Lichtreifung des Quecksilberjodids.

besten Präparate erhielt. Zu einer 45° warmen Lösung von 50 g Gelatine und 50 g Jodkalium in 500 ccm Wasser werden 50 g Sublimat gelöst in 500 ccm Wasser (50°) langsam unter kräftigem Schütteln hinzugegeben. Wenn ungefähr die Hälfte des Sublimates zugefügt ist, koaguliert die Masse teilweise. Beim weiteren Zusatz

des Quecksilberchlorides und kräftigem Schütteln erfolgt indessen wieder eine gleichmäßige Verteilung. Man fügt alsdann weitere 100 g Gelatine, gelöst in 500 ccm Wasser, hinzu, gießt in einer Schale auf Eis zum Erstarren an, zerkleinert in der bei Bromsilbergelatine üblichen Weise und wäscht. Mit einer so hergestellten Emulsion begossene Platten zeigten sich noch nach vier Jahre langem Lagern, was die in Rede stehenden Reaktionen anlangt, nicht merklich verschieden von frisch hergestellten. Abb. 16 zeigt das Korn einer solchen Emulsion bei 1000 facher Vergrößerung. Die Teilchengröße liegt somit noch im kolloiddispersen Gebiete. Abb. 20

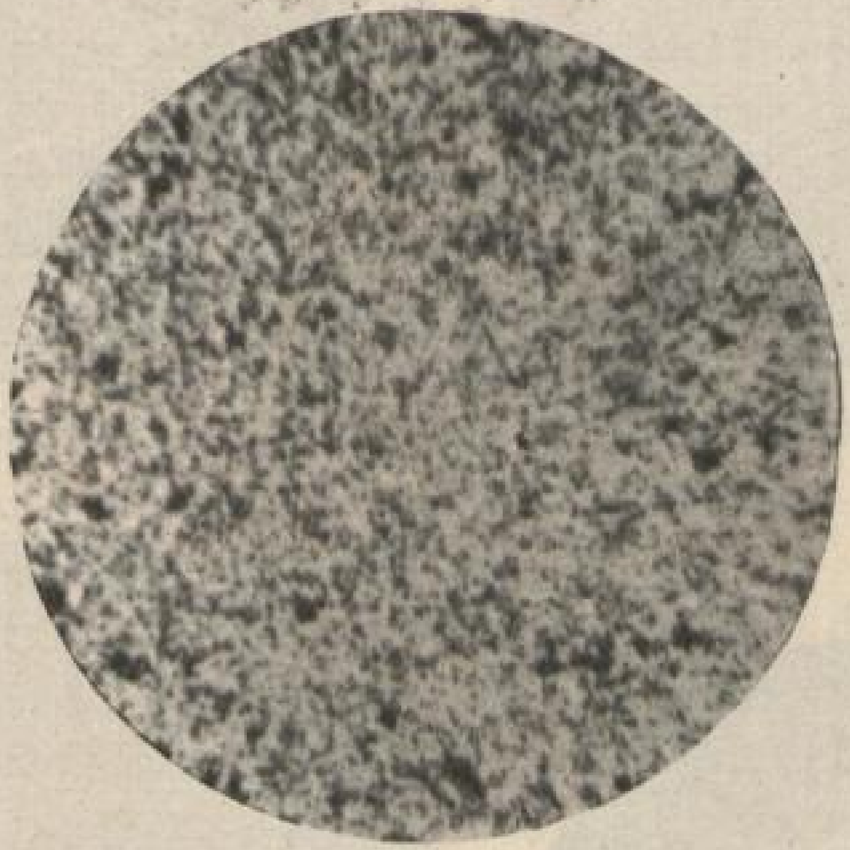


Abb. 20.
Zur Lichtreifung des Quecksilberjodids.

gibt bei gleicher Vergrößerung das Korn nach der Reifung durch Kochen bis zur intensiv roten Farbe wieder.

F. Kropf hat nun a. a. O. darauf hingewiesen, daß meine Befunde über die Rolle des Schutzkolloides bei den Quecksilberjodidemulsionen, wonach in Gelatine immer zuerst die gelbe, in Gummi arabicum die rote Modifikation entstehe, nicht allgemein zutreffend sei. Ich kann dieses Ergebnis von Kropf in dem von ihm angegebenen Umfange bestätigen. Wie Kropf gezeigt hat, erhält man z. B. auch in Gummi gelbes Quecksilberjodid, wenn man bei hoher Temperatur (80°) emulgiert. Andererseits erhält man auch in Gelatinelösung gelbes Jodid, das kaum noch Reifungserscheinungen und nur spurenweise den Übergang in die rote Modifikation zeigt, wenn man bei 80° arbeitet. Eine mikroskopische Untersuchung des Kornes

solcher bei hoher Temperatur gewonnenen Schichten klärt über den Unterschied auf. Während alle Quecksilberjodidemulsionen, die die leichte Reifung beim Kochen und den Farbenübergang im Lichte zeigen, ein Korn von der Größenordnung besitzen, wie es in Abb. 16 bzw. Abb. 20 wiedergegeben wurde, zeigen die bei hoher Temperatur erzeugten gelben Emulsionen relativ große Kristalle. Abb. 17 ist das Korn einer solchen Platte bei 400-facher, Abb. 18 das einer anderen bei 1000facher Vergrößerung. Derartige Kristallsuspensionen erhält man z. B. auf folgende Weise. Zu 200 ccm fünfprozentiger Gelatinelösung wird zuerst 10 g Sublimat in 100 ccm Wasser und dann 13 g Jodkalium gelöst in 50 ccm Wasser bei 80° aller Lösungen gegeben. Oder man setzt erst das Jodkalium und darauf das Sublimat zu. Auch wenn man in diesem Rezepte Gummi arabicum anstatt der Gelatine verwendet, erhält man die gelben großen Kristalle. Bei der großen Löslichkeit des Quecksilberjodides in heißem Wasser sind hier natürlich ganz andere Kristallisationsbedingungen gegeben als bei niedrigerer Temperatur, und es ist nicht überraschend, daß keine kolloide Zerteilung unter diesen Verhältnissen erfolgen kann.

Der hohe Dispersitätsgrad ist aber offenbar eine Vorbedingung für eine Ostwald-Reifung durch Wärme sowohl wie durch Licht. In der Tat konnte auf den Quecksilberjodidschichten der zuletzt beschriebenen Art auch bei der Belichtung unter Wasser keine Andeutung der Umwandlung in die rote Modifikation beobachtet werden[1]).

Läßt man die durch Belichtung in diffusem Tageslichte[2]) unter Wasser rot gewordene Quecksilberjodidgelatineplatte eintrocknen, so erkennt man schon makroskopisch in der Aufsicht, daß eine starke Kornvergrößerung stattgefunden hat. Die Schicht ist nämlich ganz matt geworden, während die ursprüngliche, sowie eine Kontrollplatte, die gleich lange bei Lichtausschluß unter Wasser aufgehoben und dann getrocknet wurde, Hochglanz zeigten. Diese Verhältnisse hat man bekanntlich auch bei den glänzenden feinkörnigen Dia-

---

1) Die Umwandlung in die rote Modifikation durch scherenden Druck zeigten indessen auch diese Schichten. Da die Teilchen durch Gelatine getrennt sind, erfolgt aber nicht — wie bei dem bindemittelfreien Pulver (R. Weber a. a. O.) — eine Fortpflanzung der Wirkung, sondern die geriebenen Striche sind und bleiben haarscharf.

2) Die Belichtung in diffusem Tageslichte schließt eine Erwärmung aus, die man bei der Sonnenbelichtung als eine Ursache der Reifung vermuten könnte.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

positivplatten einerseits, den grobkörnigen Negativschichten andererseits.

Für die mikrophotographische Untersuchung des Plattenkorns bei starken Vergrößerungen ist es stets notwendig, sehr dünne Schichten zu gießen, um die erforderliche Transparenz zu erreichen und ein Verdecken der verschiedenen Körner in den übereinander liegenden Schichtlagen zu vermeiden. In der Absicht, die topographische Verteilung der Körner bei der Reifung des Jodquecksilbers durch Licht zu beobachten, wurde auch eine Schicht der gelben Jodidemulsion von vornherein sehr dünn gegossen und dann einige Stunden lang bei mäßigem diffusen Tageslichte belichtet. Es ergab sich dann bei 1000facher Vergrößerung das Bild der Abb. 19. Die sehr großen Partikel stellen rote Kristalle dar, die an der äußersten Schichtoberfläche liegen und die nur deswegen keine scharfen Kristallkanten zeigen, weil auf die tiefer liegenden feineren Teilchen eingestellt wurde. Diese kleineren Teilchen waren im vorliegenden Falle auch deutlich größer geworden und die Schicht als ganzes hatte eine orangegelbe Farbe. Man hat in dem Auftreten der großen Kristalle an der Schichtoberfläche wieder eine Analogie zur Reifung der Bromsilbergelatine durch Ammoniakdampf, bei der auch die größten Kristalle sich außerhalb der Schicht befinden[1]). Diese und andere Analogien legten den Versuch nahe, ob nicht vielleicht auch eine n a c h t r ä g l i c h e „Entwicklung des Lichtbildes durch Reifung", im vorliegenden Falle durch W a s s e r, beim Quecksilberjodid möglich sei. Indessen ließ sich nichts Derartiges erkennen, so daß man annehmen muß, daß die Reifung des kolloiddispersen gelben Quecksilberjodides nur w ä h r e n d der Belichtung erfolgt. Dies bedeutet natürlich keinen grundsätzlichen Unterschied gegenüber den Erscheinungen bei der „Entwicklung" des Lichteindruckes auf Bromsilber durch Ammoniak, die nach den Feststellungen des Verfassers darauf zurückgeführt werden muß, daß infolge einer Dispersitätserhöhung des Bromsilbers durch das Licht eine vorübergehende leichtere Löslichkeit der belichteten Teile und dadurch indirekt eine Reifung eintritt. Auch die so außerordentlich sinnfällige „Zerstäubung" des bindemittelfreien Jodsilbers durch das Licht[2]) ist ja im Endeffekt betrachtet eine „Reifung",

1) Vgl. hierzu „Endogene und exogene Reaktionen, in R. E d. L i e s e g a n g, Geolog. Diffusionen (Dresden 1913), 56.

2) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 7, 42 (1910).

denn bei der Trübung der ursprünglich mikroskopisch homogen erscheinenden Schicht der jodierten Silberspiegel durch das Licht entstehen ja relativ große Teilchen[1]).

Die Reifung des kolloiddispersen Quecksilberjodides durch das Licht scheint demnach ebenso wie die des Halogensilbers in erster Linie auf einer intermediären Erhöhung des Dispersitätsgrades, der sogenannten Zerstäubung, zu beruhen, auf die dann eine weitere Kondensation zu größeren Teilchen erfolgt. Vielleicht spielen hierbei dann noch die als Photodromie und Photokristallisation[2]) bezeichneten Vorgänge eine unterstützende Rolle. Auch an die interessanten Ergebnisse von H. Siedentopf[3]) über die Umwandlung des Phosphors im Kardioid-Ultramikroskop, sowie an eine ähnliche frühere Beobachtung von A. Lottermoser[4]) über die Bildung kolloiden Phosphors im Lichte, endlich an die Bildung amorphen Schwefels (W. Biltz[5]) ist hier zu erinnern.

Der beschriebene Übergang der gelben Quecksilberjodidgelatine in die rote infolge von Lichtwirkung ist also eine Reifung im photographischen Sinne. Denn die Umwandlung erfolgt nachweislich nur dann, wenn die Bedingungen gegeben sind, daß eine Vergrößerung der Teilchen stattfinden kann, vor allem nur in Gegenwart von so viel Wasser, daß eine Quellung der Gelatine und damit auch eine Diffusion des intermediär gelösten Materials möglich ist[6]). Da die Umwandlung aber unter geeigneten Bedingungen (bei gelöster Emulsion und erhöhter Temperatur) auch ohne Zutritt von Licht

1) Vgl. hierzu die interessanten Ausführungen von R. Ed. Liesegang, Zeitschr. f. wiss Photogr. **9**, 60 u. f. (1910); Geolog. Diffusionen (Dresden 1913), 16; „Körniger Membranzerfall und seine Folgen für die Substanzdurchlässigkeit", Zeitschr. f. Biologie **55**, 55.

2) Vgl. hierzu die neuere Diskussion dieser Erscheinungen von K. Schaum, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **12**, 93 (1913), sowie die Literatur bei J. M. Eder, Photochem. (Halle 1906), 123.

3) Ber. d. Deutsch chem Ges. **43**, 692 (1910).

4) Journ. f. prakt. Chem N. F. **78**, 367 (1908).

5) Koll.-Zeitschr. **12**, 297 (1913).

6) Nach einem Patente der Bad Anilin- und Sodafabrik (Erfinder Fr. Winkler) kann man auch das ausgefällte rote Quecksilberjodid durch feinste mechanische Verteilung in Gegenwart von Schutzkolloiden in hochdisperses gelbes überführen (zitiert nach Koll.-Zeitschr. Bd. 37 (1925) S. 319.).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

stattfindet, so wirkt die den Dispersitätsgrad vorübergehend erhöhende Belichtung nur beschleunigend auf die Reifung. Ein vielleicht ähnlicher Vorgang ist auch beim Eisenoxyd bekannt. Nach Tommasi[1]) wandelt sich nämlich frisch gefälltes Eisenoxyd in schwersäurelösliches um, wobei das Licht beschleunigend wirkt.

Auch die als Zerstäubung bezeichnete physikalische Veränderung der jodierten Silberspiegel durch das Licht, bei der ja im Endeffekt größere Teilchen gebildet werden[2]), ist als eine Lichtreifung aufzufassen, da sich nachweisen läßt, daß sich der Prozeß in zwei Stadien zerlegen läßt, nämlich 1. die eigentliche Zerstäubung, die einen vorübergehend höheren Dispersitätsgrad schafft, und 2. die Lichtreifung, indem eine Teilchenvergrößerung dadurch erfolgt, daß überschüssiges Jod vorübergehend Jodsilber löst. Wie schon Schultz-Sellack[3]) feststellte, erfolgt die Trübung des Jodsilbers im Lichte nur bei Gegenwart von Jod. Entfernt man das Jod von der Schicht durch chemische Absorptionsmittel oder überläßt auch nur die über Jod geräucherten Silberspiegel längere Zeit sich selbst, so verlieren sie die „mechanische Lichtempfindlichkeit". Durch erneutes Räuchern über Jod wird aber diese Empfindlichkeit immer wieder hergestellt. Durch kurzes Erhitzen kann man das Jod sehr rasch von der Schicht entfernen. Derartige Jodsilberschichten ließen nun nach der Belichtung von einigen Minuten im Sonnenlichte keinerlei direkt sichtbares Bild erkennen. Haucht man aber die Schicht an, so erscheint ein prächtiges Hauchbild, das mit dem Verdunsten des Wasserdampfes wieder verschwindet, sich aber beliebig oft wieder als Hauchbild hervorrufen läßt. Schon diese Reaktion zeigt, daß sich auf der Platte ein latentes Bild befindet. Legt man nun diese Platte auf eine Schale mit Jod, so „entwickelt" sich in einigen Stunden ein recht deutliches und beständiges Bild, das in der Hauptsache aussieht wie ein direkt bei Jodgegenwart im Lichte erhaltenes Trübungsbild, wenn es auch erheblich schwächer bleibt. Das Photogramm eines solchen Hauchbildes wurde S. 276 reproduziert. Auch wenn man das „latente Zerstäubungsbild" auf den vorher vom überschüssigen Jod befreiten Jodsilberschichten auf eine Schale mit konzentrierter Ammoniaklösung legt, erhält

1) J. M. Eder. Photochemie (Halle 1906), 4?7.

2) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 7, 43 (1910); Lüppo-Cramer, Das latente Bild (Halle 1911), 6. Dieses Buch S. **242**.

3) Poggendorfs Annalen d. Physik **143**, 442 (1871).

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

man nach einigen Stunden ein deutliches Bild. Mikrophotogramme über diese Vorgänge habe ich in einer etwas ausführlicheren Arbeit über diesen Gegenstand[1]) beigebracht.

Von allgemeinerem Interesse scheint mir die auch in jener Arbeit beschriebene Tatsache zu sein, daß die dampfförmigen Halogene imstande sind, auch das aus dem ursprünglich fest auf der Glasplatte haftenden Silber entstandene unbelichtete Halogensilber weitgehend zu reifen, wozu doch notwendigerweise auch ein Transport von Material gehört. Besonders deutlich zeigt dies die Behandlung von Silberspiegeln mit Bromdampf. Abb. 21 stellt eine 500fache

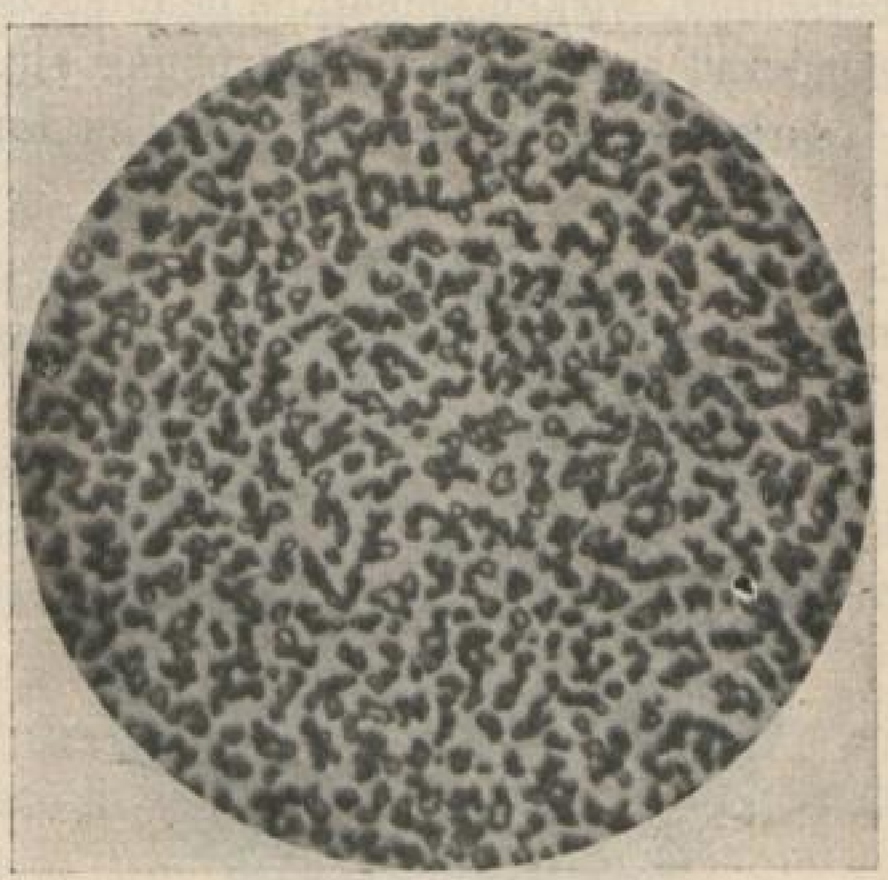


Abb. 21.

Silberspiegel über Bromdampf in Bromsilber übergeführt. Es entstehen deutliche Kristalle (Vergr. 500 f.).

Vergrößerung einer solchen Platte dar, die besser noch bei okularer Betrachtung erkennen läßt, daß sich aus dem ursprünglich mikroskopisch homogenen Silber durchweg Bromsilberkristalle gebildet haben. Es handelt sich offenbar auch hier um Kornvergrößerung infolge intermediärer Lösung. (Ostwald-Reifung.) Außer auf die an anderen Stellen dieses Buches mitgeteilten Analogien möchte ich hier auf eine interessante Zusammenstellung ähnlicher Fälle in den verschiedensten Anwendungsgebieten der physikalischen Chemie auf-

1) Phot. Rundschau 1914, S. 117.

merksam machen, die Kurt Endell[1]) in einer Arbeit „Über Kornvergrößerung und Sinterung" geliefert hat.

Die beiden Vorgänge bei der Entstehung des „mechanischen" Bildes auf Jodsilber, die eigentliche Zerstäubung und die Lichtreifung, sind also voneinander zu unterscheiden. Die Bedeutung des überschüssigen Jodes für die direkt sichtbare Trübung ist nicht allein auf den von Schultz-Sellack erkannten Antagonismus zwischen der mechanischen und der chemischen Veränderung im Lichte zurückzuführen, sondern das Jod ist vor allem auch für die zweite Phase des Prozesses, nämlich als Lösungsmittel für Jodsilber bei der Lichtreifung unentbehrlich. Auch die Überzüge von Kolloiden über die Jodsilberschicht wirken jedenfalls hauptsächlich erst bei der zweiten Phase hindernd auf die Jodsilbertrübung ein, indem sie, wie Schultz-Sellack sagt, die Jodsilberteilchen hindern, „sich zu

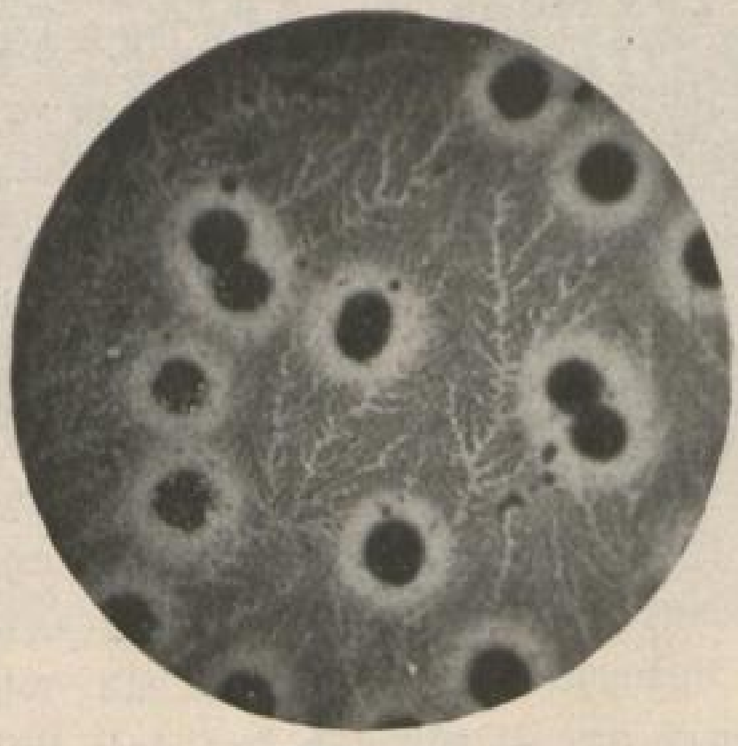


Abb. 22.
Auskristallisierung des Chlorsilbers einer Auskopieremulsion auf reinem Glase unter dem Einflusse des Lichtes. Vergr. 40 f.

trennen und einen größeren Raum einzunehmen". H. Scholl[2]) erreichte diesen Zweck durch ein noch mehr rein mechanisches Mittel, indem er nämlich durch Aufpressen einer großen Glaslinse auf die Jodsilberplatte ein Scheibchen von ca. 3 mm Durchmesser vor Trübung schützen konnte.

Interessante Lichtreifungen wurden vom Verfasser auch bei Auskopierschichten beobachtet. Gießt man Chlorsilberaus-

1) Silikat-Zeitschr. 2, Nr. 1 u. 2 (1914).
2) Archiv f. wissensch. Photogr. 1, 250 (1899).

kopier-Kollodiumemulsion anstatt auf „barytiertes“ (gelatinehaltiges) Papier auf reine Glasplatten, so tritt eine Auskristallisation des bildgebenden Materials aus der Schicht ein, die bei Gelatineunterguß ausbleibt. Auf diese wichtige Rolle des Gelatineuntergusses werde ich in einem besonderen Abschnitte über die adsorptive Wirkung der Gelatine zurückkommen (S. 488). Bei der erwähnten Auskristallisation des Chlorsilber und Silberzitrat enthaltenden Kollodiums auf der reinen Glasunterlage spielt nun wieder das Licht die Rolle eines die Reifung des Chlorsilbers beschleunigenden Agens. Abb. 22 zeigt bei nur 40facher Vergrößerung das im Lichte gereifte und aus der Kollodiumhaut herausgewanderte Chlorsilber, dessen Teilchen ursprünglich so klein waren, daß sie mikroskopisch nicht auflösbar sind. Bei richtiger Beleuchtung sieht man die großen Chlorsilberteilchen deutlich sich oben auf der Schicht befinden. Man sieht in dem Mikrophotogramm auch recht instruktiv die Hofbildung, was ganz mit den Erscheinungen übereinstimmt, die bei der Reifung von Bromsilbergelatineplatten durch dampfförmiges Ammoniak beobachtet wurden. Einzelheiten über diese Vorgänge bei Kollodiumschichten Photogr. Industrie 1913, S. 1627.

Eine weitere lehrreiche Form von Lichtreifung bieten auch die sogenannten Aristoschichten, d. h. Chlorsilberauskopier-Gelatineschichten [1]).

Es wurden Aristoemulsionen nach einer Vorschrift von E. Valenta [2]) hergestellt und auf Glasplatten gegossen. Die Platten wurden nach dem Trocknen über Petrischalen mit Wasser gelegt, so daß sie nur im Wasserdampf quellen konnten. Nach ein bis zwei Stunden wurden die Schalen mitsamt den auf ihnen liegenden Platten in helles Tageslicht, besser noch ins Sonnenlicht gebracht, worauf sich in etwa einer halben bis einer Stunde ein auffälliger Vorgang vollzog. Zunächst bleiben die feuchten Stellen der Schichten in der Färbung ganz beträchtlich hinter den trockenen Plattenteilen zurück; sobald aber die trockenen Teile, von der Glasseite in der Aufsicht gesehen, den sogenannten Bronzeton annehmen und in der Durchsicht tief rubinrot werden, zeigt der feuchte Schalenkreis in der Durchsicht zuerst ein mißfarbiges Braun- oder Blauschwarz, bald aber ein fast reines Schwarz, wie das des Negativsilbers, während die trockenen Teile auch bei längster Belichtung stets

1) Lüppo-Cramer. Phot. Industrie 1914, S. 542.
2) Phot. Korresp. 1897. S. 437,

rubinrot bleiben. Die wasserfeuchten Stellen nehmen in der Aufsicht auch keinen Bronzeton an. Der mikroskopische Befund bestätigte die Annahme, daß in den schwarz gewordenen feucht belichteten Plattenteilen eine Lichtreifung stattgefunden hatte.

Eine weitere Abhandlung: „Zur Lichtreifung des Jodsilbers und des Quecksilberjodids" s. Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr., Bd. 21 (1917), S. 77.

DRITTES KAPITEL.
PEPTISATION DER SILBERHALOIDE.

Als ein Gegenstück zur Reifung kann man die Peptisation, d. h. die Molekülkomplex-Verkleinerung der Silberhaloide auffassen.

A. Lottermoser[1]) hat zuerst näher beschrieben, daß auch das Gel des Jodsilbers durch Behandlung mit Jodkalium in das Hydrosol verwandelt, also peptisiert wird. Lottermoser fand, daß, „beginnend von der Konzentration Null der Lösung bei Verwendung stets gleicher Mengen von reinem Jodsilbergel und Lösung, zunächst mit steigender Konzentration der letzteren an Jodkalium auch wachsende Mengen von Jodsilber ins Hydrosol übergehen, daß aber bald bei ganz bestimmter Konzentration die Hydrosolbildung ein Maximum erreicht, um schließlich bei weiterer Konzentrationssteigerung der Lösung an Jodkalium bis auf Null abzufallen.“ Die Verhältnisse bei der Peptisation sind nach Lottermoser durchaus noch nicht in allen Punkten geklärt, doch stellt der Forscher bereits folgende allgemeine Regel auf: „Bringt man zu einem amorphen Stoff ein Ion (oder auch ein verwandtes Ion) in höherer Konzentration als dieser Stoff selbst in Lösung zu schicken imstande ist, so wird dieser in das Hydrosol verwandelt. — Bedingung für das Gelingen dieser Reaktion ist, daß der Stoff sich in einem Zustande befindet, daß er der durch Hinzutreten des Ions bei der Peptisierung stattfindenden Molekülkomplexverkleinerung oder einer Quellung fähig ist, d. h. er muß eine ganz bestimmte physikalische Beschaffenheit besitzen.“

Im Verfolge meiner später zu beschreibenden Versuche über die Anfärbung der Silberhaloide mit kolloidem Silber hatte ich bei der Bereitung der Haloidsalze wiederholt Beobachtungen gemacht, die wohl jedem analytischen Chemiker bekannt sind und die durch die Lottermoserschen Untersuchungen verständlich erscheinen. Fällt man die Silberhaloide in relativ großer Konzentration bei Überschuß von Halogenionen aus, so setzt sich das Silberhaloid zunächst ab, ohne daß die überstehende Lösung getrübt erscheint. Erst beim Auswaschen des Niederschlages, wobei ja die Lösung ärmer an Halogenionen wird, trübt sich das Waschwasser, indem eine kolloide Lösung des Halogensilbers entsteht, und zwar bildet sich von Jodsilber am meisten, vom Chlorsilber am wenigsten Hydrosol, während Bromsilber in dieser Beziehung in der Mitte steht. Fällt man die Silberhaloide ohne Überschuß von Halogenionen aus, so tritt Hydrosolbildung überhaupt nicht oder doch nur in spärlichem Maße ein. Bei sehr großem Überschuß von Halogenionen tritt Hydrosolbildung ebenfalls nicht ein.

---

1) „Die Kolloidchemie auf der 79. Vers. d. Naturf.“, Suppl.-Heft der Kolloid-Zeitschr. Bd. II S. IV (1907).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Diese Verhältnisse sind nun besonders bei Gegenwart von Gelatine interessant. Zu 7,1 ccm 10 proz. Bromkaliumlösung, verdünnt mit 10 ccm Wasser, wurden 10 ccm 10 proz. Silbernitratlösung gegeben, worauf das Bromsilber gewaschen wurde. Alsdann wurden dem Niederschlage zuerst 50 ccm 10 proz. Gelatinelösung von 50° und dann 2 ccm 10 proz. Bromkaliumlösung zugefügt. Das grünlichgelbe großflockige Bromsilber verteilte sich nach 5—10 Minuten langem Schütteln zu einer makroskopisch vollständig homogenen, sahnigen Emulsion von fast rein weißer Farbe, die sich z. B. durch dicken Flanellstoff ohne Rückstand filtrieren läßt. Läßt man bei diesem Versuche die kleine Menge Bromsalz fort, so wird das Bromsilber nur in größeren Partikelchen suspendiert, die auffällige feine Zerteilung und die Farbenänderung tritt nicht ein.

Eigentlich kolloides Bromsilber, d. h. AgBr-Hydrosol, scheint bei diesen Versuchen wenig oder gar nicht zu entstehen; unter dem Mikroskop (Öl-Immersion; Vergr. ca. 1000 fach) zeigte sich ein Bromsilberkorn, welches ungefähr dem einer Diapositiv-Emulsion entsprach. Auch in photographischer Beziehung verhielt sich eine auf die geschilderte Weise durch Peptisierung aus grobflockigem Bromsilber hergestellte Emulsion ähnlich wie eine feinkörnige Diapositiv-Emulsion, wobei besonders zu betonen ist, daß solche Platten sich auch völlig schleierfrei entwickeln ließen.

Ausführliche Untersuchungen über die Peptisation der Silberhaloide veröffentlichte ich Phot. Korr. 1909, S. 528 und 1910, S. 443. Die Schichten aus peptisiertem Bromsilber zeichnen sich dadurch aus, daß sie besonders leicht der Solarisation unterliegen und somit gut geeignet sind zur Herstellung von Duplikatnegativen. E. Stenger[1]) hat derartige von mir hergestellte Schichten aus peptisiertem Bromsilbergel in bezug auf deren Schwärzungskurve genauer untersucht. Die Platten geben keine sogen. neutrale Zone der Solarisation, sondern die Kurve macht plötzlich einen Knick, fällt steil ab und steigt später wieder an zur zweiten Umkehrung. Es ist diese starke Abweichung von dem normalen Verlaufe der Schwärzungskurve besonders in Abb. 2 der Stengerschen Arbeit von einigem Interesse, weil an die übliche Schwärzungskurve oft allerhand Spekulationen geknüpft worden sind und es vielfach unbekannt ist, daß die Gradation einer Platte von dem Fabrikanten mit Bewußtsein und willkürlich für die Zwecke der Praxis konstruiert wird, zum mindesten weitgehend geändert werden kann. Man vergleiche hierzu auch die Ausführungen auf S. 115 u. f.

Schon Carey Lea[2]) hat übrigens einen Peptisationsvorgang bei Jodsilber beschrieben, der des historischen Interesses halber hier wiedergegeben werden möge. Er schreibt:

„... und es zeigte sich, daß die Schwierigkeiten bei der Herstellung einer Jodsilberemulsion nur in der Einbildung bestanden. Um eine Bromsilberemulsion herzustellen, brauchen wir nur ein bestimmtes Quantum Silberlösung in ein bromiertes Kollodium zu gießen und ein wenig zu schütteln. Mit einem jodierten Kollodium bekommt man auf diese Weise keine Emulsion; der Niederschlag fällt in einem halb kristallinischen, halb käsigen Zustande zu Boden und in der obenstehenden Flüssigkeit schwimmen deutlich erkennbare Jodsilberkristalle.

1) Phot. Korr. 1910, S. 445.
2) Photogr. Mitteil. XII. Jahrg. 1876, S. 66.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Sache sieht in diesem Zustande ziemlich hoffnungslos aus und doch hat man nur nötig, diese Mischung zwei Minuten lang kräftig umzuschütteln, um sie in eine vollständig richtige Emulsion zu verwandeln. Die Veränderung, welche mit dem Niederschlage vor sich geht, ist höchst merkwürdig. Derselbe verliert vollständig seinen flockigen kristallinischen Zustand und verteilt sich außerordentlich fein durch die ganze Flüssigkeit. Ebenso verändert sich auch die Farbe." Eine ähnliche Peptisation des Jodsilbers durch Gelatine wurde auch von John K. Thum[1]) beschrieben.

Der enorme Einfluß der Gelatine auf die Peptisierung tritt bei Bromsilber noch ganz besonders deutlich hervor, wenn man größere Mengen von Bromsalz, z. B. die zehnfache der oben angegebenen, verwendet. In diesem Falle tritt bei dem Bromsilber ohne Gelatine nur eine leichte Opaleszenz der überstehenden Flüssigkeit ein, während die gelatinehaltige Parallelmischung in wenigen Augenblicken zu einer sahnigen Emulsion sich völlig zerteilte. Die Gelatine scheint also die Peptisierung dadurch zu unterstützen, daß sie als starkes Schutzkolloid dem entgegengesetzt gerichteten koagulierenden Einflusse der Bromionen entgegenwirkt.

Die im Vorstehenden geschilderte Methode, das photographisch völlig unbrauchbare flockige Bromsilber unter dem peptisierenden Einflusse von Halogenionen in Gelatine fein zu verteilen, was auf rein mechanischem Wege nicht ohne weiteres möglich ist, ist eigentlich nicht unbekannt. So schreibt bereits Eder[2]):

„Fällt man Bromsilber aus kalten wässrigen Lösungen ohne Gelatine usw., so erhält man einen kompakten, groben Niederschlag, welcher sich leicht auf dem Filter auswaschen läßt. Trägt man ihn in warme Gelatinelösung und schüttelt, so verteilt er sich zu einer feinen Emulsion. Unter diesen Umständen verhält sich das Bromsilber verschieden, je nachdem es bei Gegenwart von überschüssigem löslichen Bromid oder von Silbernitrat gefällt wurde; der Unterschied ist bemerklich, selbst wenn das Bromsilber noch so sorgfältig gewaschen wurde."

Wahrscheinlich spielte bei diesen Versuchen die kleine Menge Bromsalz, die in dem Gel des bei Überschuß von Bromionen ausgefällten Bromsilbers adsorbiert blieb, die Rolle des Peptisationsmittels.

Während Dextrin, Gummi arabicum, sowie auch Eiweiß den beschriebenen Einfluß auf die Peptisierung des Bromsilbers in erheblich geringerem Maße als Gelatine zeigen, wirkt Kollodium in dieser Beziehung besonders rasch. Das ausgefällte Bromsilber aus je 1 g $AgNO_3$ wurde nach dem Auswaschen mit 50 ccm Alkohol geschüttelt und nach dem Abgießen des Alkohols mit 50 ccm 4 proz. Kollodium und 5 ccm 10 proz. alkoholischer Bromammoniumlösung übergossen. Hierbei bildete sich fast momentan eine homogene sahnige Emulsion von rein weißer Farbe, ganz wie bei der Behandlung mit Gelatine. Weder Kollodium allein, noch die Bromsalzlösung allein haben eine Wirkung in diesem Sinne. Selbst 25 ccm Kollodium und 2 ccm Bromammoniumlösung genügten, um das Bromsilber-„Alkogel" zu peptisieren.

Noch rascher als Bromionen wirkt Ammoniak peptisierend in der angegebenen Weise. Es wurde genau in der geschilderten Art verfahren, indem an Stelle des Bromides bei der Peptisierung 2 ccm NH_3 (spez. Gew. 0,91) verwendet wurde. Die Ver-

1) Eders Jahrb. f. 1911, S. 491.

2) Eder, Ausführl. Handbuch d. Photogr., Bd. III, 5. Aufl., S. 28.

teilung des flockigen Bromsilbers in der Gelatine erfolgte sofort, und die entstehende makroskopisch völlig homogene sahnige Emulsion zeigte mikroskopisch nur sehr kleine Teilchen, die den Eindruck feiner Splitterchen machten. In Kollodium ließ sich das Bromsilber durch Ammoniak merkwürdigerweise nicht verteilen.

Die „Anätzung" des Bromsilbergels, der die Peptisierung zugeschrieben wird[1]), vollzieht sich auch unter dem Einfluß kleiner Mengen von Rhodansalzen, während Thiosulfat, Sulfit und Thiokarbamid, alles Substanzen, die auch Bromsilber lösen, diesen Effekt nicht erreichen ließen.

Für die Theorie des Reifungsprozesses photographischer Emulsionen ist der außerordentliche Einfluß, den Bromionen und besonders das zur Erzeugung hochempfindlicher Emulsionen meistens verwendete Ammoniak als Peptisierungsmittel ausüben, natürlich von Bedeutung. Es muß also wohl neben der „pektisierenden" zur Kornvergrößerung des Bromsilbers führenden Wirkung in einem gewissen Punkte des Reifungsvorganges auch ein entgegengesetzt gerichteter, peptisierender Einfluß jener Agenzien wenigstens möglich sein. Ob und inwieweit dieses Moment sich in Wirklichkeit geltend macht, darüber müssen noch Versuche entscheiden. Immerhin ist es unwahrscheinlich, daß bei den gewöhnlichen Emulsionen Peptisationsvorgänge eine Rolle spielen. (S. dagegen F. Renwick, S. 6[illegible].) In dieser Beziehung ist es von großer Bedeutung, daß auch nur wirkliche „Hydrogele" einer Peptisation zugänglich sind, wie ja auch Lottermoser in seiner oben zitierten Regel erwähnt. Versuche hierüber zeigten nun, daß gerade die Silberhaloid-Gele mit besonderer Leichtigkeit ihren charakteristischen kolloiden Gelzustand aufgeben. Kocht man die frisch ausgefällten Niederschläge von Brom- oder Jodsilber nur 5 Minuten lang unter Wasser, so gehen sie in eine mehr pulverige, viel weniger voluminöse Form über und sind dann der Peptisation nicht mehr zugänglich. Über den stabilisierenden Einfluß von Schwermetallsalzen und Farbstoffen auf die Silberhaloidgele vgl. Koll.-Zeitschr., Bd. V (19 9) S. 103; dieses Buch S. 10).

Wie durch kurzes Kochen, so büßen die Hydrogele von Brom- und Jodsilber ihre Fähigkeit zur Peptisierung auch durch bloßes 1—2 Tage langes Stehenlassen bei Zimmertemperatur ein. Auch dabei beobachtet man eine leicht erkennbare Form- und Farbenänderung der Gele, indem das pulverige Halogensilber in eine viel dichtere körnige Modifikation übergeht.

Fällt man Bromsilber anstatt mit Silbernitrat mit Silberoxydammoniak, so unterscheidet sich das entstehende Bromsilber bereits in Form und Farbe von dem neutral ausgefällten und es ist dann auch nicht mehr der Peptisation bei Gegenwart von Gelatine, weder durch Bromid noch durch Ammoniak, zugänglich. Auch ohne Ammoniak ausgefälltes, aber dann mit verdünnter Ammoniaklösung einige Augenblicke geschütteltes Bromsilber läßt sich hierauf nicht mehr in Gelatine unter Zusatz von Ammoniak oder Bromid verteilen. Auch Bromionen bei der Ausfällung im Überschuß verhindern die spätere Peptisierung durch Ammoniak oder auch durch Bromid, doch ist es nötig, daß das Bromsilber mit dem nur geringen Plus an löslichem Bromid einige Minuten lang sich selbst überlassen bleibt. Auch Chlornatrium übt auf das Bromsilber den gleichen Einfluß aus, nicht aber z. B. Schwefel-

1) Nach neuerer Auffassung wird der Anätzung des Hydrogels bei der Peptisation im allgemeinen keine so große Bedeutung mehr zugeschrieben wie früher; vielmehr beruht die Peptisation auf einer Aufladung der Teilchen durch Jonen. (R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl., Teil I, Leipzig 1925, S. 181.)

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

oder Salpetersäure. Auch ein Überschuß an Silbernitrat übt selbst nach mehrstündigem Stehen eine nur teilweise die Peptisierung verhindernde Wirkung aus.

Auch das Gel des Jodsilbers wird, wenn es mittelst Silberoxydammoniak ausgefällt wird, in die nicht mehr bei Gegenwart von Gelatine peptisierbare Form übergeführt, doch genügte hierzu nicht, wie bei Bromsilber, kurzes Stehen, sondern es waren zum völligen Übergang in die nicht mehr peptisierbare Form 12—15 Stunden erforderlich. Überschüssige Jodionen haben in dieser Richtung keine Wirkung, weil im Gegenteil das Gel des Jodsilbers gar zu leicht durch Jodionen peptisiert wird, wie Lottermoser in seiner interessanten Studie „Beiträge zur Kenntnis des Hydrosol- und Hydrogelbildungsvorganges“ [1]) gezeigt hat. Auch ein Schüler von Lottermoser, Alfred Rothe, hat sich in seiner Dissertation: „Über die Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch Jodsilber“ (Leipzig 1908) mit diesen Fragen eingehend beschäftigt. Rothe erwähnt hier S. 34, daß die Peptisation des AgJ sich nicht mehr ausführen ließ mit Jodsilber, welches infolge eines Gehaltes an Silbernitrat vom Lichte stark beeinträchtigt war.

Wir müssen nach diesen Versuchen also, wie bei andern Körpern, die in kolloider Form existieren, auch bei den Silberhaloiden unterscheiden zwischen den eigentlichen Gelen und denjenigen Modifikationen der chemisch gleich zusammengesetzten Körper, welche der bei der Peptisierung stattfindenden Molekülkomplexverkleinerung nicht mehr zugänglich sind, weil ihnen die eigentümliche Mikrostruktur der Gele, wie sie uns van Bemmelen und andere gelehrt haben, abgeht.

Es bedarf kaum eines Hinweises, daß die von Stas beschriebenen sogenannten Modifikationen der Silberhaloide [2]) nichts weiter sein können als verschiedene der zahlreichen möglichen Zwischenstufen teils kolloider, teils nicht mehr eigentlich kolloider Gelformen dieser Salze.

Nach der Art der Entstehung der Gelatineemulsionen muß man in Analogie zu andern Gemischen amorpher und kolloider Substanzen annehmen, daß wir es in den Emulsionen nicht mit reinem Bromsilber zu tun haben können, sondern daß eigentümliche Adsorptionsverbindungen auch hierbei eine Rolle spielen. Eder fand bereits, daß sich aus Bromsilbergelatine das Bromsilber nicht frei von Gelatine heraus zentrifugieren läßt. In einer Untersuchung [3]) über die Adsorptionsverbindungen der Gelatine habe ich auch beschrieben, daß kolloides Jodsilber und Bromsilber unter geeigneten Bedingungen sogar die Gelatine koagulieren. Nach dieser noch wenig studierten Richtung geben die eingehenden Untersuchungen von G. Quincke Anhaltspunkte, über die dieser Forscher ein Referat in Eders Jahrbuch für 1905, S. 3 u. f. veröffentlichte. Nach Quincke hat man es in den Bromsilber-„Körnern“ nicht mit reinem Bromsilber, sondern mit einem „Schaum“ zu tun, einer Emulsion, in der sich die kolloiden Teilchen zusammengeballt haben. „Die auf Glasplatten erstarrten Bromsilbergelatineschichten sind steife Gallerte mit halb oder ganz erstarrten Schaumwänden von ölartiger wasserarmer und AgBr-reicher Leimlösung A, die sich in einer wasserreichen und AgBr-ärmeren Leimlösung B ausgeschieden hat. In den Schaumwänden und besonders

---

1) Zeitschr. f. physikal. Chemie, LX, 4 (1907), S. 451.

2) Eder, Handb. Bd. III, 5. Aufl. (1903), S. 15 u. f.

3) Kolloid-Zeitschr. Bd. I (1907), Heft 12, Bd. II, Heft 6; Kolloidchemie u. Photogr. I. Auflage (Dresden 1908), S. 142. Dieses Buch S. 464.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

in den Kanten der Schaumwände liegen Blasen, Kugeln und Schaumflocken aus der erwähnten Leimlösung A, die gewöhnlich als „Körner“ bezeichnet werden Der Prozeß des Reifens besteht in einem längeren Erwärmen einer trüben Lösung von Bromsilberleim, wobei die kleinen schwebenden Teilchen zu größeren Schaumflocken, größeren Körnern, vereinigt werden. Nach dem analogen Verhalten anderer trüben Lösungen geschieht die Flockenbildung [1]) durch periodische Ausbreitung einer fremden Flüssigkeit C an der flüssigen Oberfläche der schwebenden Teilchen Die kleinen Körper aus AgBr-reicher Leimlösung sind also beim Reifungsprozeß mit einer fremden Flüssigkeitsschicht C bekleidet und zu größeren Kugeln, Blasen und Schaumflocken vereinigt worden.“

Dafür, daß die Körner der Emulsionen nicht aus reinem Bromsilber, sondern aus „ö l a r t i g e m B r o m s i l b e r l e i m“ (nach Quincke) bestehen und also eine S t r u k t u r besitzen, sprechen auch Versuche von B e l l a c h,[2]) welcher fand, daß sich manchmal die Korngröße beim Trocknen verringert.

So fand er, daß in einer bestimmten Emulsion nach mehrtägigem Trocknen eine Zusammenziehung von $0,67 \times 10^{-5}$ qmm bis auf $0,57 \times 10^{-5}$ qmm erfolgte. Diese Beobachtungen von Bellach sind von großer Wichtigkeit für die Erkenntnis der Natur des Bromsilber-„Kornes“. Das Wesen eines solchen wird bei der Annahme, daß es sich hier nicht um reines Bromsilber handelt, so außerordentlich kompliziert, daß alle unsere Annahmen auf einem noch recht unsicheren Boden ruhen. Vor allem kann man nicht mehr annehmen, daß die anscheinend kristallinischen Formen des Bromsilbers auch immer wirklich Kristalle darstellen, da eine erhebliche Durchsetzung des Kristalles mit Gelatine nicht gerade wahrscheinlich ist. (S. indessen W. Reinders, S. 434.) Die Befunde von B e l l a c h werden übrigens neuerdings von H. M. K e l l n e r (Z. wiss. Phot. **24** (1926), S. 69) auf Grund zahlreicher Messungen in Zweifel gezogen. Es ist aber natürlich denkbar, daß die beiden Autoren ein wesentlich verschiedenes Plattenmaterial benutzt haben.

Die beigegebenen Mikrophotogramme .Abb. 23 und Abb. 87 S. 593 zeigen unverkennbare Kristallformen des Bromsilber hochempfindlicher Platten, während andere (Abb. 24 u. 25) ein mehr kugeliges Aussehen zeigen. (Vergr. 1200f.) Die vielseitigsten Untersuchungen, geschmückt mit zahlreichen mustergültigen Mikroaufnahmen über das Halogensilberkorn haben A. P. H. T r i v e l l i und S. E. S h e p p a r d[3]) geliefert, auf die hier besonders hingewiesen sei. Nach den Ergebnissen dieser Forscher gehört das Bromsilber der dyakisdodekaedralen Klasse des regulären Kristallsystems an. Neuere Untersuchungen von R. B. W i l s e y[4]) mit der röntgenspektroskopi-

---

1) Auch R. E d. L i e s e g a n g, Photochem. Studien I. Düsseldorf 1894, S. 42) erinnert schon an die Analogie des Reifens der Bromsilbergelatine mit der „Flockung“ des Tones im Töpfereiwesen

2) Zeitschr. f. wiss. Photogr. (1905), S. 355.

3) The Silver Bromide Grain of Photogr. Emulsions, Rochester N. Y. 1921.

4) Phil. Magaz. **42**, 262 (1921).

schen Methode [1]) haben auch die bemerkenswerte Tatsache ergeben, daß selbst das noch ziemlich feine Korn photomechanischer Platten kristallinisch ist. Nach C. E. K. Mees [2]) haben die Bromsilberkristallplättchen der hochempfindlichen Platten nur $^1/_{15}$ von ihrem Durchmesser als Dicke. Sie liegen infolge der Trocknungsvorgänge in der Emulsion mit der großen Oberfläche parallel zur Oberfläche

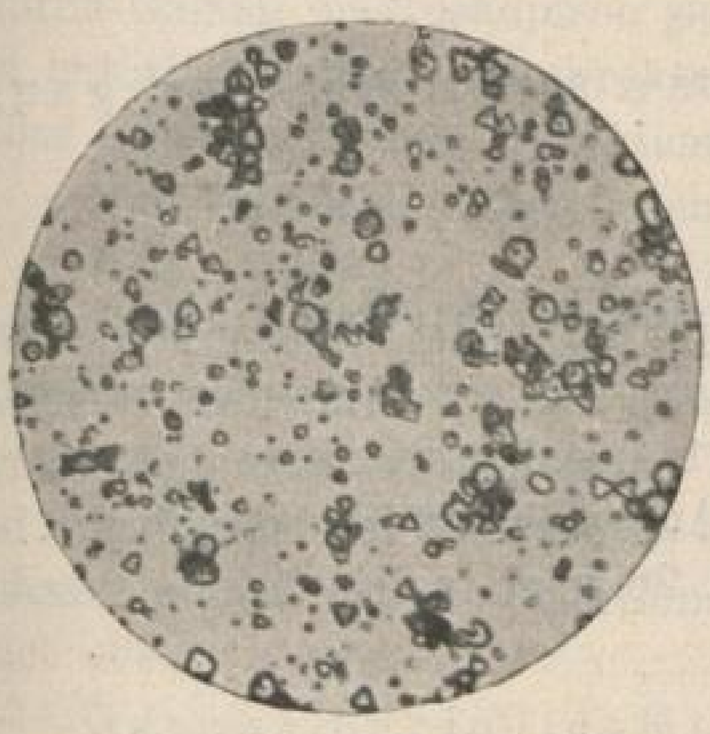


Abb. 23.

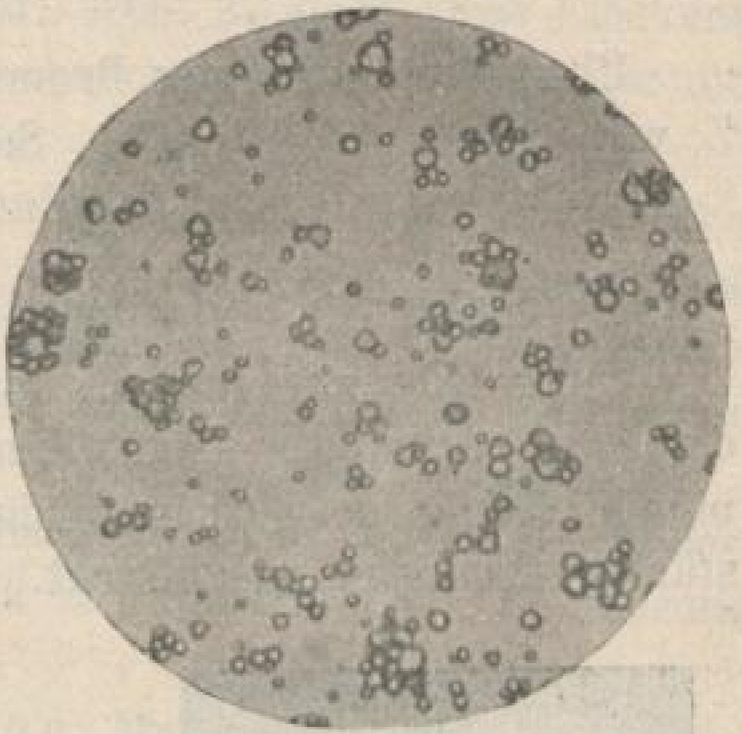


Abb. 24.

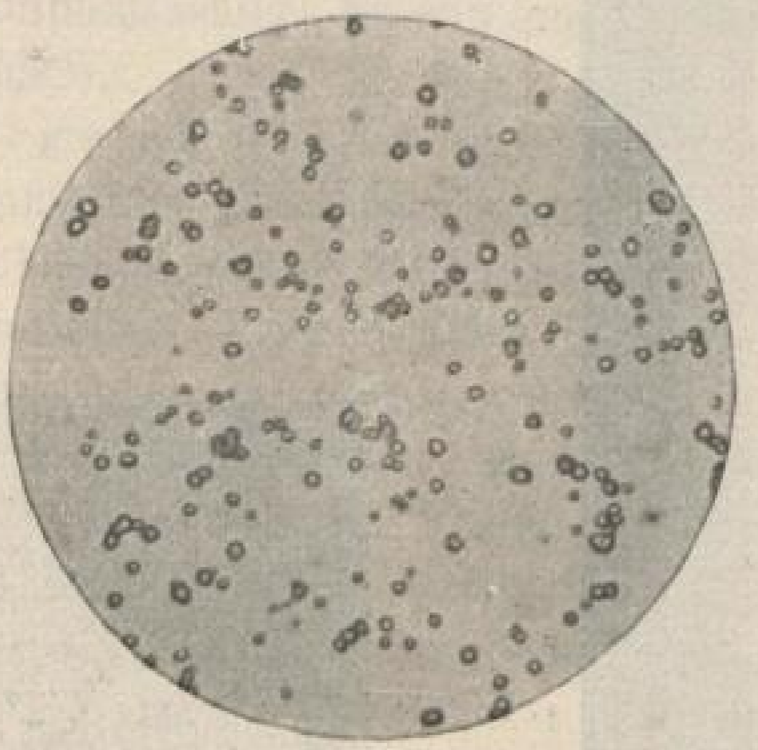


Abb. 25.
Kornformen von Trockenplatten (Vergr. 1200 f.)

der Schicht. S. auch die Originalarbeit von Sheppard und Trivelli Kap. XVII.

1) Über die Untersuchung der Primärteilchen nach der von Debye und Scherrer ausgearbeiteten Methode mit Röntgenstrahlen s. Zsigmondy, Kolloidchemie, 5. Aufl. Leipzig 1925, S. 76.

2) Journ. Franklin Inst. **191**, S. 631 (1923).

Immerhin sind die Anschauungen darüber, ob wir es in den Körnern der photographischen Emulsionen stets mit eigentlichen Kristallen zu tun haben, wohl noch nicht endgültig und es sei darauf hingewiesen, daß die sogenannten Sphärokristalle (Bütschli, Quincke, O. Lehmann) einen Übergang zu den eigentlichen Kristallen darstellen.

Über Peptisation des Bromsilbers s. auch R. Ed. Liesegang, Z. wiss. Phot., Bd. 9 (1910), S. 60.

Ausflockung von Gelatineemulsionen durch Gummi arabicum.

Fügt man zu flüssiger Halogensilber- oder Quecksilberjodidemulsion bestimmter Herstellungsart eine konzentrierte Gummiarabikum-Lösung, so wird in wenigen Augenblicken die sonst lange beständige Emulsion ausgeflockt. Abb. 26 zeigt in dem links stehenden

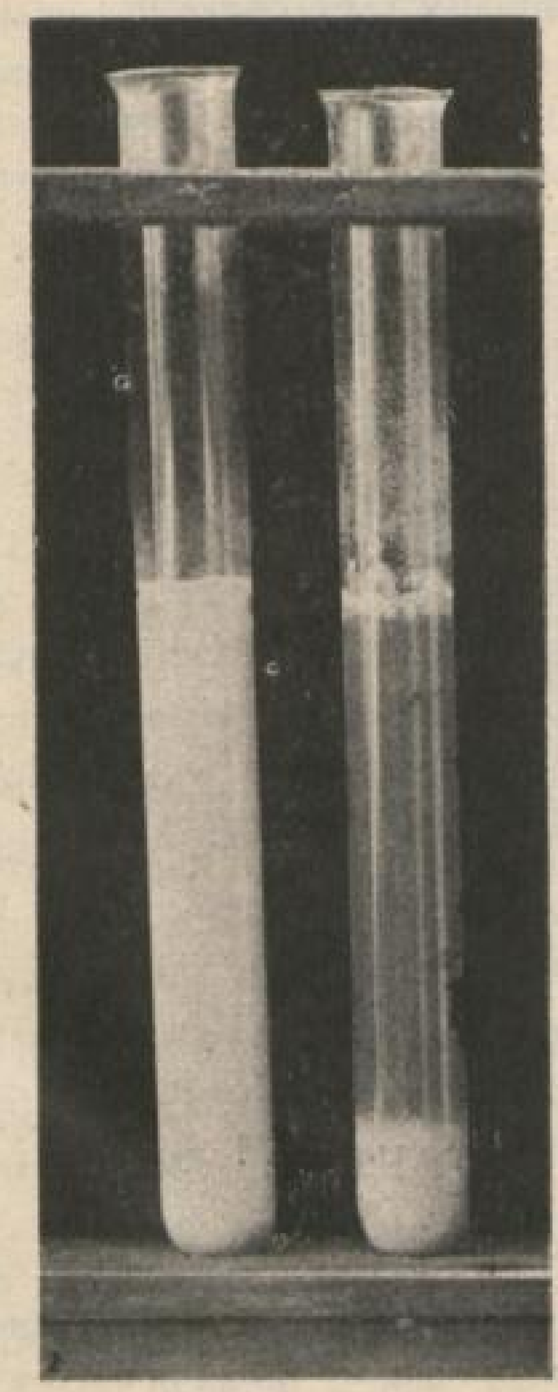


Abb. 26.

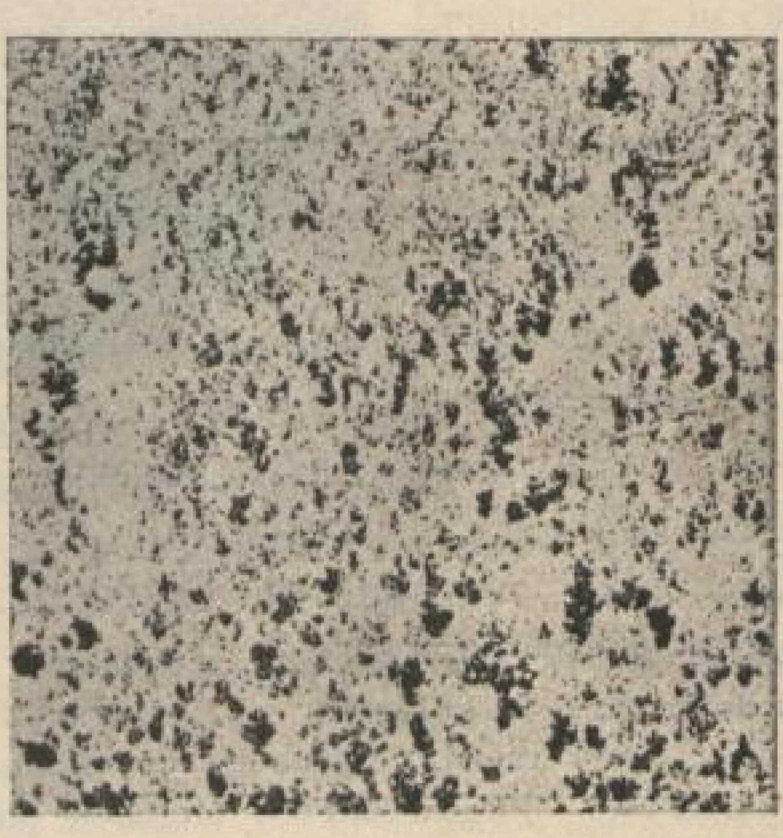


Abb. 27.

Röhrchen eine Jodsilbergelatine-Emulsion im ursprünglichen Zustande, während das Röhrchen rechts die nach einigen Minuten durch Zusatz eines gleichen Volums Gummilösung (30 g in 100 ccm Wasser) ausgeflockte Mischung zeigt. Während die Jodsilberteilchen ursprünglich so klein sind, daß sie nur bei starker Vergrößerung erkennbar werden, sind die einzelnen Flocken nach der Sedimentierung durch Gummi makroskopisch sichtbar. Abb. 27 zeigt diese Flockung in natürlicher Größe als direkten photographischen Abdruck der auf Glas eingetrockneten Aufschlemmung.

Man erhält die geeigneten Emulsionen auf folgende Weise:

Bromsilber: Zu 100 ccm zweiprozentiger Gelatinelösung werden 4 g Bromkalium und 1 ccm Ammoniaklösung (0,91) gegeben. Zu der 45° warmen Lösung werden dann langsam 50 ccm zehnprozentiger Silbernitratlösung von Zimmertemperatur zugefügt.

Jodsilber: Wird analog erhalten, nur ist es ratsam, die Silberlösung gleich mit so viel Ammoniak zu versetzen, daß die Lösung sich eben wieder klärt.

Quecksiberjodidemulsion: Man füge zu 200 ccm einprozentiger Gelatinelösung 10 g Jodkalium und dann 100 ccm heißer zehnprozentiger Sublimatlösung. Es entsteht die gelblichweiße Form des Quecksilberjodids [1]).

Chlorsilbergelatineemulsion wurde erhalten wie Bromsilber, doch muß hier der Zusatz von Ammoniak unterbleiben.

Alle diese Emulsionen wurden in frischem Zustande durch Gummilösung ausgeflockt. Blieben aber die ursprünglichen Emulsionen längere Zeit stehen, so verloren Chlorsilber und Jodquecksilber sehr bald die Fähigkeit zur Ausflockung durch Gummi, während Bromsilber noch nach 24 Stunden, Jodsilber sogar noch nach 10 Tagen die Fähigkeit zur Ausflockung unverändert zeigte. Für Demonstrationsversuche ist daher Jodsilberemulsion am geeignetsten.

Die freiwillig erfolgende Veränderung der Gelatineemulsionen ist offenbar auf eine Reifung, d. h. eine Verringerung des Dispersitätsgrades zurückzuführen. Auch wenn man von vornherein weniger disperse (grobkörnigere) Emulsionen erzeugt, so sind sie der Ausflockung durch Gummi nicht mehr zugänglich. Andererseits ist aber auch ein zu hoher Dispersitätsgrad ein Hindernis für die Aus-

1) Über die Formen des Quecksilberjodids vgl. Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **13**, 151 (1913). Dieses Buch S. 71 u. f.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

flockung durch Gummi. So werden die sehr hochdispersen Bromsilbergelatineemulsionen, wie sie für das Lippmannsche Interferenzfarbenverfahren verwendet werden, nicht durch Gummizusatz beeinflußt. Für die Ausflockungsreaktion ist also ein bestimmter Dispersitätsgrad des emulgierten Körpers Voraussetzung.

Die Reaktion der Emulsionen, ob neutral, ammoniakalisch oder sauer, ist nicht von grundsätzlicher Bedeutung für die Ausflockung, was deswegen zu betonen nicht unwichtig ist, weil F. W. Tiebackx[1]) Ausflockungserscheinungen eines Gemisches von Gummi und Gelatine durch Säuren beschreibt. F. W. Tiebackx schließt aus seinen Untersuchungen auf die Existenz einer Adsorptionsverbindung zwischen den beiden Kolloiden und hebt hervor, daß diese von allgemeinerem Interesse sei, da man einem ganz ähnlichen Verhalten bei Enzym-Reaktionen und bei der Bakterienagglutination begegne. Schon Graham[2]) beobachtete, daß Glutin und Arabinsäure eine schwerlösliche Verbindung bilden.

Auch das eigenartige Verhalten von Gummi gegen die in Gelatine emulgierten Metallsalze läßt sich wohl nur so deuten, daß sich eine Adsorptionsverbindung zwischen den beiden Schutzkolloiden bildet, die die Gelatine ihrer an sich stärkeren Schutzwirkung beraubt und dadurch die Ausflockung bewirkt.

Über weitere Einzelheiten vergl. meine Abhandlung Photogr. Korresp.: 1914, 113.

Vegetationen und Niederschlagsmembranen aus Halogensilber.

In den Sammlungsflaschen der Silberrückstände meines Laboratoriums habe ich nach längerem ruhigen Stehen der durch NaCl gefällten Niederschläge öfters Vegetationen beobachtet, wie sie das Photogramm in Abb. 28 veranschaulicht. Aus einem Chlorsilberkuchen erheben sich ziemlich feste Nadeln von oft 3—4 cm Länge, die sich glatt in Thiosulfat auflösen und die bis auf eine geringe Verunreinigung durch Gelatine aus photochemisch geschwärztem Chlorsilber bestehen.

Es liegen hier offenbar ähnliche Gebilde vor, wie sie als Metallsalzvegetationen, Traubesche Zellen oder Niederschlagsmembranen vielfach beschrieben und studiert

1) F. W. Tiebackx, Koll.-Zeitschr. 9, 61 (1911).
2) Eder, Handb. d. Phot., Bd. IV, Halle 1917, S. 25.

worden sind. Die Geschichte der Chemie berichtet, daß schon 1648 Glauber[1]) aus festem Eisenchlorid und Kaliwasserglaslösung einen „Eisenbaum“ erhielt. Diese Metallsilikatvegetationen hat später Rud. Böttger[2]) aus zahlreichen Schwermetallsalzen gewonnen, indem er erbsengroße Stücke von kristallisiertem Eisenchlorid, Eisenchlorür, Kobaltchlorür, Mangansulfat, Kupfernitrat und Kupferchlorid in eine wässerige Lösung von Natronwasserglas von 22° Bé fallen ließ. Da diese hübschen und interessanten Gebilde eigentlich wenig bekannt sind, gebe ich in Abb. 29 eine Serie solcher Silikatvegetationen photographisch wieder. Sie wurden erhalten aus: Eisenchlorid, Kobaltnitrat, Urannitrat, Mangansulfat, Silbernitrat und Kupferchlorid. Wirft man in ein Becherglas mit Wasserglaslösung

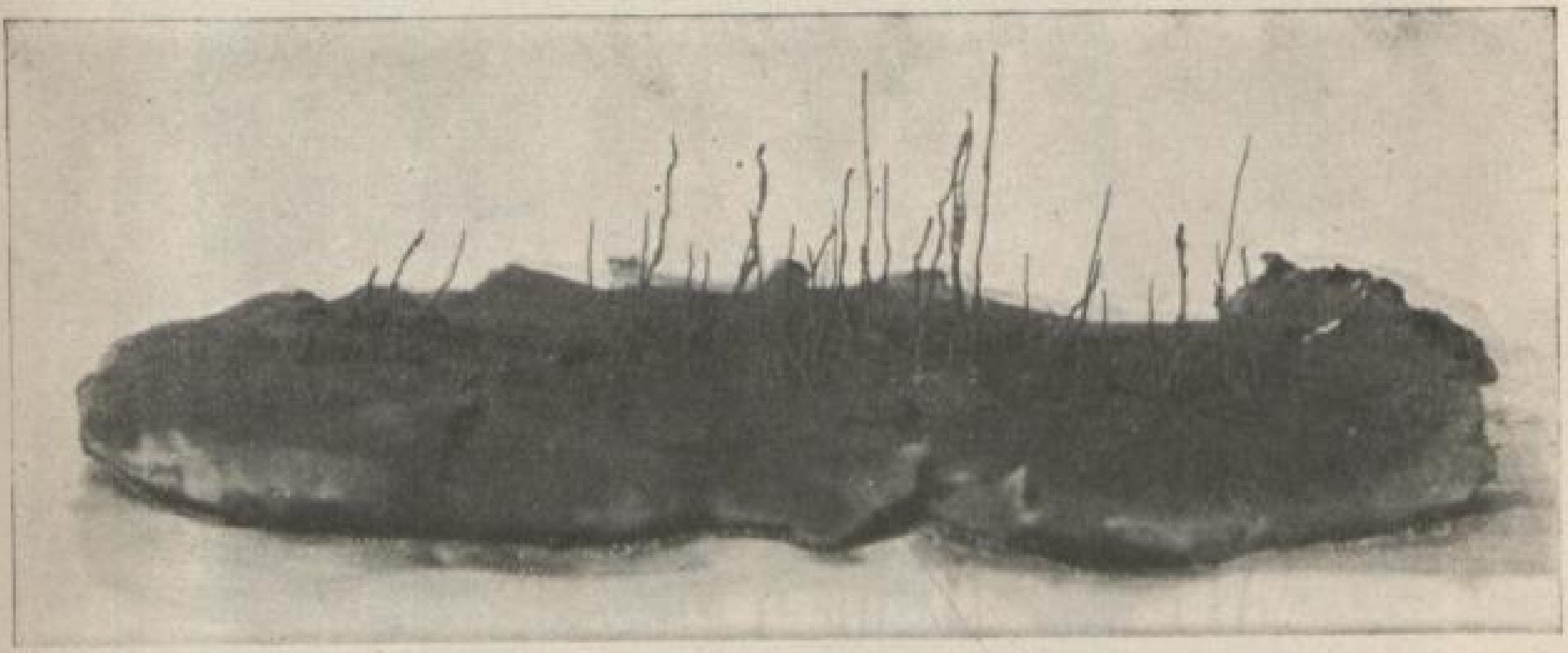


Abb. 28. Chlorsilber-Vegetationen

Stückchen der genannten (oder vieler anderen) Salze regellos durcheinander, so kann man einen farbenprächtigen „Urwald en miniature“ erhalten, wie Rud. Böttger sich ausdrückt.

Die Silikatvegetationen sind nach G. Quincke im wesentlichen identisch mit den Traubeschen Zellen und Niederschlagsmembranen, die man nach M. Traube besonders schön aus den Ferrozyaniden der Schwermetalle erhält. G. Quincke erklärt die eigentümlichen Vorgänge bei der Entstehung dieser Niederschlagsmembranen dadurch, daß zunächst flüssige Niederschläge der unlöslichen Verbindungen sich ausscheiden, die erst langsam erstarren. So be-

1) Kopp, Gesch. d. Chemie 4, 149; zitiert nach G. Quincke, Ann. d. Phys., 4. Folge, 9, 1 (1902).

2) Jahresber. d. physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. 1865—1866, 57.

schreibt er[1]) z. B. die Entstehung einer Ferrozyankupfermembran nach seiner „Röhrchenmethode" (Einfließenlassen der einen Reaktionskomponente aus einer Kapillare in die zweite Lösung direkt auf dem Objektträger des Mikroskopes) in folgender Weise:

„Mit Kupfersulfatlösung vom spezifischen Gewicht 1,019 in dem Glasröhrchen als Flüssigkeit 1 und Ferrozyankaliumlösung vom spezifischen Gewicht 1,025, außerhalb des Glasröhrchens unter dem Deckglas, als Flüssigkeit 2 erhält man an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten eine braune, aber durchsichtige Haut von flüssigem ölartigen Ferrozyankupfer ($Cu_2\,Fe\,Cy_6$), welche die Gestalt eines Kugelabschnittes hat, nach kurzer Zeit (etwa 1 Sekunde) erstarrt und von dem hydrostatischen Druck der spezifisch schwereren Ferrozyankaliumlösung durchbrochen

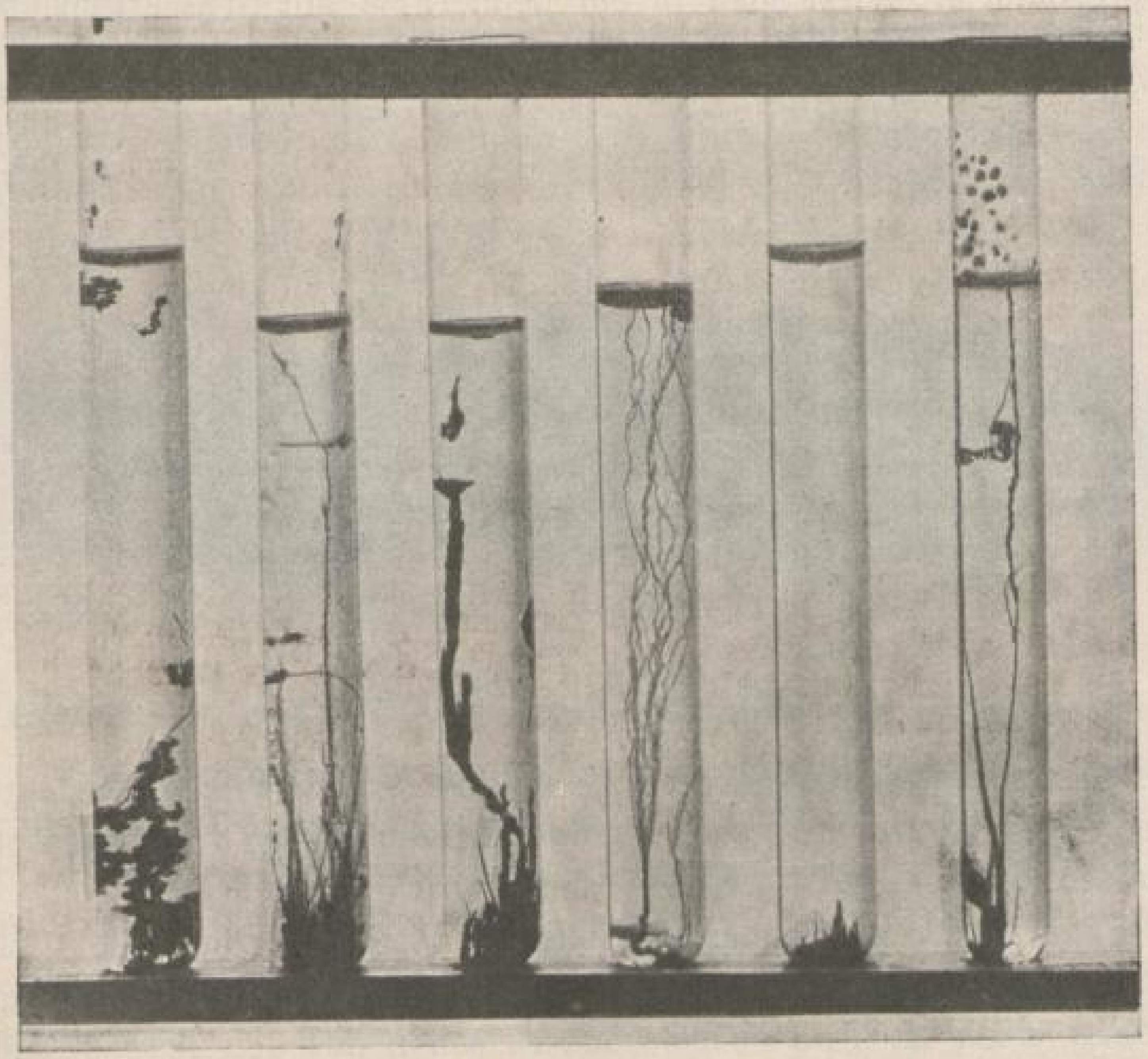


Abb. 29. Silikat-Vegetationen.

wird. Diese strömt als zylindrischer Flüssigkeitsstrahl in die Kupfersulfatlösung ein, bildet an der Berührungsfläche mit der Kupfersulfatlösung einen flüssigen Schlauch von $Cu_2\,Fe\,Cy_6$, der sich zu einer hohlen kugelförmigen Blase zusammenziehen will. Ehe der Gleichgewichtszustand erreicht ist, erstarrt der flüssige Schlauch, wird an

1) A. a. O. 648.

der dünnsten Stelle an seinem vorderen Ende von neuem durchbrochen, es folgt derselbe Vorgang von neuem, die einzelnen in der Mitte erweiterten Schlauchstücke reihen sich aneinander und bilden eine hohle Röhre mit einzelnen Anschwellungen von erstarrtem Ferrozyankupfer. Allmählich wird die Flüssigkeit dabei weniger konzentriert, der hydrostatische Druck kleiner, die Kuppe wird nicht mehr durchbrochen, der Schlauch ist geschlossen und hört auf weiter zu wachsen."

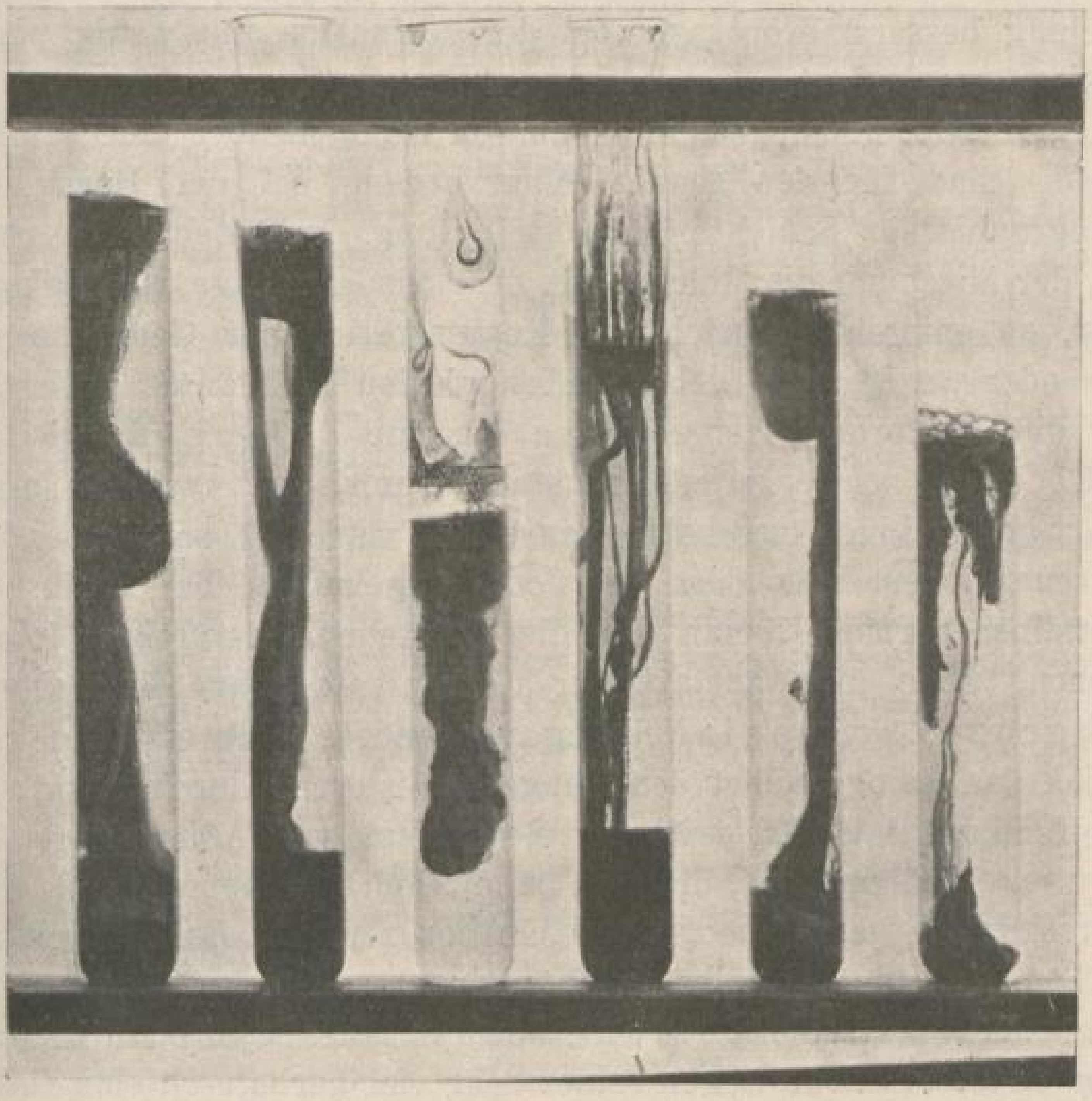


Abb. 30. Niederschlagsmembranen aus Halogensilber.

Nun hat schon G. Quincke[1]) gezeigt, daß auch die Silberhaloide derartige Niederschlagsmembranen bilden, die, besonders wenn der Niederschlag innerhalb einer Gelatinelösung erfolgt, leidlich beständig sind. Abb. 30 zeigt eine Reihe von Silberhaloidniederschlagsmembranen: in den Gläsern 1—3 AgBr, in 4 AgJ, in 5 und 6 AgCl. Es wurden jeweils 2 ccm der zehnprozentigen Lösungen der Haloidsalze mit 10 ccm zehnprozentiger Gelatinelösung von 40° vermischt und dann aus einer Pipette langsam Tropfen einer zehn-

1) Ann. d. Phys., 4. Folge, 11, 460 ff. (1903).

prozentigen Silbernitratlösung zugegeben. An der Berührungsstelle des Silbernitrattropfens mit der Gelatinesalzlösung bildet sich momentan eine opalisierende Membran von Halogensilber, die sich schlauch- oder beutelartig ausbildet, wie die Photogramme zeigen. Die Röhren wurden gleich nach der Ausbildung der Niederschlagsmembran durch Abkühlung zum Erstarren gebracht und dann zur Erzielung besserer Kontraste bei der Aufnahme ein wenig photochemisch geschwärzt.

Diese Niederschlagsmembranen von Halogensilber innerhalb der Gelatine sind für den Emulgierungsvorgang bei der Herstellung photographischer Schichten von Bedeutung. Schüttelt man gleich nach der Mischung die Röhren mit dem Niederschlage von Halogensilber, so entsteht je nach der Konzentration der Gemische eine mehr oder weniger weitgehende Koagulation der ganzen Gallerte [1], oder die Membranen zerreißen zu einzelnen Flocken, die sich nicht oder nur schwer zu regelrechten „Emulsionen" zerteilen lassen. Derartige flockige Ausscheidungen erhält man sehr häufig bei Versuchsemulsionen, besonders bei Jodsilbergelatine. Bei Brom- und Chlorsilber vermeidet man nun die Entstehung derartiger Koagulationen, wenn man anstatt der Silbernitratlösung die bekannte Silberoxydammoniaklösung verwendet. Während ohne Ammoniak das Halogensilber sehr lange opalisierend durchsichtig, also sehr feinkörnig bleibt, tritt bei Gegenwart von Ammoniak sofort eine weiße Trübung auf, die sich beim Schütteln momentan zu einer makroskopisch ganz homogenen Emulsion zerteilt. Es entsteht also ein Brom- oder Chlorsilber viel geringerer Dispersität, weil das Ammoniak sofort eine Reifung bewirkt. Dieses gereifte Halogensilber bildet offenbar wegen seiner sehr viel geringeren spezifischen Oberfläche keine geschlossenen Membranen mehr und übt keine koagulierende Wirkung mehr auf die Gelatine aus.

Es ist wahrscheinlich, daß die günstige Wirkung des Ammoniaks bei der Emulgierung des Halogensilbers manchmal zum Teil auch mit auf die hier berührte Verhinderung der Entstehung von Niederschlagsmembranen zurückzuführen ist.

Beobachtungen an Silberhaloid-Gelen.

In der älteren Literatur über die „Photochromie", d. h. die Technik zur Herstellung von Photographien in „natürlichen" Farben auf Chlorsilber, findet man

---

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie (Dresden 1908), 142.

mehrfach die Chloride von Blei und Zink als Mittel angegeben, um das im Lichte gefärbte sogenannte Silberchlorür lichtbeständiger zu machen Vor allem spielt ein Überzug von Bleichlorid und Dextrin, den wohl zuerst Niepce de St Victor[1]) um 1850 anwandte, zur „Fixierung“ jener Bilder eine Rolle.

In der Absicht, meine durch Tageslicht ohne Anwendung eines „Entwicklers“ hervorgerufenen latenten Bilder der Röntgenstrahlen, der Radiumstrahlen und der Funkenentladungen[2]) für Ausstellungszwecke einigermaßen lichtbeständig zu machen, studierte ich den Einfluß der Bleisalze als Zusatz zu den Gelen der Silberhaloide, wobei einige vielleicht nicht uninteressante Ergebnisse resultierten.

Setzt man zu einer Lösung von 10 ccm Kaliumbromidlösung 10 Proz. + 10 ccm Wasser

a) 10 ccm Silbernitratlösung 10 Proz.,

b) dieselbe Silberlösung + 2 ccm einer einprozentigen Lösung von Bleinitrat, so beobachtet man bei kurzem Schütteln der beiden Niederschläge, daß a auf ein kleines Volumen zusammensintert, während b auffallend voluminös bleibt. a ist grünlich weiß. b sehr viel heller, fast rein weiß. Der Unterschied in der äußeren Form der beiden Bromsilberniederschläge bleibt tagelang bestehen, sowohl bei Lichtzutritt, wie im Dunkeln. Im Lichte färbt sich a bald dunkel, während b fast unverändert bleibt. Parallelversuche zeigen, daß das Blei-Bromid, das übrigens in der angegebenen Konzentration in Lösung bleibt, die eigenartige Wirkung ausübt, daß nicht etwa auch Bleinitrat ohne Überschuß von Kaliumbromid über die dem Silbernitrat äquivalente Menge jenen Einfluß auf Gelstruktur und Lichtempfindlichkeit hat. Dieselbe Wirkung beobachtet man auch, wenn man das Bromsilber zuerst für sich ausfällt und dann eine Lösung oder Suspension von reinem Bleibromid zufügt; das bereits auf ein kleines Volumen zusammengesinterte Bromsilber wird bei kurzem Schütteln in Gegenwart des Bleisalzes wieder sehr viel voluminöser.

Eine ähnliche Wirkung auf die Gelstruktur üben auch Bleichlorid, Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür[3]) auf Chlorsilber aus, ferner Kadmiumbromid auf Bromsilber; dagegen zeigten Zink-, Kupfer-, Eisen- und Uransalz diesen Einfluß nicht merklich.

Der Zusatz von Bromblei zu Bromsilber verhindert nicht nur die photochemische Veränderung, sondern ein bereits im Lichte gedunkeltes Bromsilber bleicht sogar im Sonnenlichte bei Gegenwart von Bromblei zu rein weißem Brom-

1) W. Zenker, Lehrbuch d. Photochromie (Neuausgabe von B. Schwalbe) Braunschweig 1900, S. 70.

2) Zusammenfassend beschrieben in meinem Buche „Die Röntgenographie“ (Halle 1909, bei W Knapp).

3) Schon 1840 gab A. Vogel (Journ. prakt. Chem. **20** (1840), S. 362) an, daß ein geringer Kalomel-Gehalt das Chlorsilber vollständig vor der Lichtwirkung schütze. Ähnliches wurde später von Gay Lussac, H. Rose und F. Field beobachtet (Zitiert nach Fr. Heyer, „Unters. über d. hypothetische Silbersubchlorid“; Inaug.-Diss. Leipzig 1902, S. 14). Doch werden diese Angaben von L. Günther in seiner Arbeit „Über das farbenempfindl. Chlorsilber u. Bromsilber“ Nürnberg 1904, S. 31) bestritten, da dieser bei seinen Photochloridplatten fand, daß sie bei der Nachbehandlung mit Sublimat, wonach sie doch HgCl enthalten müssen, farben- und lichtempfindlich seien wie zuvor.

silber wieder aus. Dabei ist wichtig zu registrieren, daß kolloides Silber für sich allein durch Bromblei mit überschüssigen Bromionen nicht bromiert wird, sondern es ist die Adsorption des Silbers durch Bromsilber dabei wesentlich. Dies weist darauf hin, daß die Komplexbildung zwischen den Haloiden von Silber und Blei [1]) sowohl bei der Gelbildung wie bei dem Verhalten gegen das Licht ausschlaggebend ist. Einen ähnlichen Einfluß übt auch ein geringer Gehalt des Bromsilbers an Jodsilber aus; der verzögernde Einfluß einer kleinen Jodsilbermenge auf den Reifungsprozeß des Bromsilbers ist ja in der photographischen Technik allgemein bekannt.

Die ausgefällten Gele der Silberhaloide unterliegen einer freiwilligen Zustandsänderung sehr bald. Sie verlieren ihre Fähigkeit zur Peptisierung, zur Anfärbung durch kolloides Silber usw., besonders in Gegenwart von löslichen Bromiden, von Ammoniak usw. Die Gegenwart von 1—2% Bleibromid schützt das Bromsilbergel sehr lange vor der freiwilligen Veränderung durch Bromionen. Noch nach achttägigem Stehen konnte das mit Bromblei versetzte Bromsilber nach dem Auswaschen der löslichen Salze leicht in Gelatine unter dem Einflusse von Bromionen zu einer feinen weißen „Emulsion" zerteilt werden, während das reine Bromsilber diese Fähigkeit schon nach 24 Stunden völlig eingebüßt hatte.

Auch ausgesprochene Lösungsmittel für Silberhaloide haben eine sehr starke Wirkung auf die Struktur der bei überschüssigem Haloidsalz ausgefällten Silberhaloide, so Ferrozyankalium und Rhodankalium in kleinen Mengen. Diese Körper machen schon rein äußerlich, wenn man sie den ausgefällten Silberhaloiden zusetzt, den Eindruck von Peptisationsmitteln, indem die Struktur der Gele sich zusehends rasch verändert. Ähnlich wirken auch Farbstoffe.

Bei den Versuchen über den Einfluß der Farbstoffe auf die Gelstruktur der Silberhaloide machte ich eine mitteilenswerte Nebenbeobachtung. Es ist wohl nicht unbekannt, daß die Nuancen, in denen sich einerseits Chlorsilber, andererseits Bromsilber mit ein und demselben Farbensensibilisator anfärben, oft erheblich verschieden sind. Bei den üblichen zur optischen Sensibilisierung hauptsächlich verwendeten Farbstoffen erscheint das Chlorsilber meist bläulicher nuanciert als das Bromsilber, so z. B. bei Erythrosin und Orthochrom-T. Noch nicht beobachtet dürfte sein, daß der panchromatische Sensibilisator Pinachrom, der Bromsilber rot färbt, Chlorsilber unter gleichen Bedingungen rein blau färbt. Hierbei spielt es eine große Rolle, wie man die Färbung vornimmt. Man setze zu 5 ccm NaCl-Lösung 10% + 10 ccm Wasser zuerst 5 ccm einer alkoholischen Lösung von Pinachrom 1 : 1000 und alsdann 10 ccm Silbernitrat 10%. Man erhält so rein blau gefärbtes Chlorsilber, während unter gleichen Bedingungen ausgefälltes Bromsilber rot wird. Färbt man das bereits ausgefällte Chlorsilber erst nachher mit dem Farbstoff an, so ist die Farbe rotviolett. Im ersten Falle ist auch die überstehende Lösung ganz farblos, im zweiten noch gefärbt.

Es ist auch für die Kenntnis der optischen Sensibilisierung der Silberhaloide nicht unwichtig, daß die Unterschiede in der Anfärbung von Chlorsilber und Bromsilber mit ein und demselben Farbstoff so groß werden können.

1) Vgl. P. P. von Weimarn, Koll.-Zeitschr. 4, 126 u. ff.

VIERTES KAPITEL.

DIE PHOTOGRAPHISCHE SCHICHT ALS GANZES.

Plattenoberfläche und — Korn.

Die verschiedenen hochempfindlichen Platten des Handels unterscheiden sich nicht unerheblich in bezug auf ihre Oberfläche, was sich vielfach schon für das Gefühl, besser durch den Glanz bei zurückgestrahltem Lichte bemerkbar macht.

Allerdings besteht zwischen diesem Oberflächenglanz und dem Korn des Negativs nicht immer ein direkter Zusammenhang. Immerhin zeigen die sehr feinkörnigen Diapositivplatten durchweg eine sehr glänzende Schicht. Dies macht sich auch besonders dadurch bemerkbar, daß man auf ihnen gar nicht mit dem Bleistift schreiben kann, was bei Negativplatten bekanntlich immer gut geht, wenn auch hier in recht verschiedenem Maße.

Das einzelne Korn der unentwickelten hochempfindlichen Platte ist noch so klein, daß es für sich sicherlich keine fühlbare Körnelung der Schicht bewirken kann. Sehr wohl können aber mehr oder weniger zahlreiche Körner sich zu größeren Komplexen zusammenballen und dadurch die Oberfläche beeinflussen. Der Verlauf des Reifungsprozesses, des Gusses und der Trocknung ist hierfür von Bedeutung. Extreme zeigen dies am deutlichsten. Man kann bei sogenannten Handproben unter ungeeigneten Bedingungen der Erstarrung manchmal beobachten, daß die normalerweise mehr oder weniger matten Schichten hochglänzend werden. In diesem Falle hat sich das Bromsilber während des zu langsamen Erstarrens soweit sedimentiert, daß an der äußersten Oberfläche sich fast reine Gelatine befindet. Wenn solche Extreme natürlich auch nicht im geordneten Betriebe vorkommen, so ist es immerhin sehr wahrscheinlich, daß auch in der Praxis der Plattenfabrikation verschiedene Verhältnisse beim Erstarren und beim Trocknen auf die Oberflächenbeschaffenheit einen Einfluß haben.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Der Reifungsprozeß, der in jeder Fabrik verschieden gehandhabt wird, hat vermutlich noch einen größeren Einfluß auf das endgültige Aussehen der Oberfläche, nicht nur, weil die Beschaffenheit des Kornes selbst und seine Neigung zur Agglutinierung von ihm abhängt, sondern auch weil die Gelatine in ihrer Viskosität und Erstarrungsgeschwindigkeit von der Reifung beeinflußt wird. Eine sehr gelatinereiche Schicht hat im allgemeinen und verständlicherweise eine glänzendere Oberfläche als eine mit geringerem Gelatinégehalt.

Eine sehr rauhe Trockenplattenoberfläche kann auch durch etwas zustande kommen, was mit der eigentlichen Emulsion direkt gar nichts zu tun hat. Wird zum Waschen der Emulsion ein stark kalkhaltiges Wasser verwendet, so schlägt das zum Reifen benutzte Ammoniak den Kalk aus dem Wasser nieder, was sich unter Umständen als sehr „grobes Korn" bemerkbar macht (s. auch S. 42). Es gibt oder gab wenigstens früher Photographen, die solche vom Kalk rauhen Platten liebten, weil man auf ihnen ohne weiteres retuschieren kann. Durch kurzes Baden in stark verdünnter (5proz.) Salzsäure läßt sich ein solches Kalk-„Korn" aus dem Negativ leicht entfernen, im genügend sauren Fixierbade löst es sich schon von selbst.

Der mehr oder weniger starke Oberflächenglanz des fertigen Negativs und das, was man gemeiniglich „Korn" des Negativs nennt, steht bis zu einem gewissen Grade in Parallele mit der Größe des ursprünglichen *wirklichen* Plattenkornes. Jeder weiß, daß die Bilder auf feinkörnigen Diapositivplatten eine feinere Struktur aufweisen als das gewöhnliche Negativ. Die Exposition und die davon wieder abhängige Entwicklung sind wieder hierauf von Einfluß. Daß man streng unterscheiden muß zwischen Plattenkorn und Platten-*Struktur*, hat wohl zuerst eindringlich C. *Kaiserling*[1]) betont. Die wirklichen einzelnen Körner des Negativs werden nach *Kaiserling* erst bei 60facher Vergrößerung eben sichtbar, können also bei den üblichen photographischen Vergrößerungen noch nicht in die Erscheinung treten. Aber zwischen den einzelnen Partikelchen finden sich Zwischenräume, „die in Gruppen zusammenliegenden Silberteilchen bilden eine Art Netz, wie ein äußerst feiner unregelmäßiger Raster. Es treten Interferenz- und Beugungserscheinungen sowie Reflexionen der mannigfachsten Art auf. Diese Be-

1) Phot. Mitteilungen 1898, S. 7.

einflussung der Lichtstrahlen ist es, die das sogenannte Korn bei den Vergrößerungen erzeugt, schon bei Vergrößerungen, bei denen das wirkliche Plattenkorn, die Silberpartikelchen, niemals sichtbar sind. Sie würden nicht auftreten, wenn die Verteilung des Kornes eine durchaus regelmäßige wäre und die Dichte der verschiedenen Töne nur dadurch zustande käme, daß sie in immer dickeren Lagen nebeneinander geschichtet wären."

Kaiserling schlägt dann vor, die Begriffe Korn und Struktur streng auseinanderzuhalten, und das, was man bei den üblichen Vergrößerungen sieht, als Platten-Struktur[1]) zu bezeichnen.

Die Oberflächenbeschaffenheit der Platte hängt also auch direkt nur mit der Struktur der Schicht zusammen, die ihrerseits — wie das Extrem der Diapositivplatte beweist — nicht ganz unabhängig von dem eigentlichen Korn ist, aber doch auch nicht immer in erkennbarem direkten Zusammenhange mit ihm steht.

Gradation, Auflösungsvermögen und Feinkornplatten.

Zwischen der Größe des Bromsilberkornes und seiner Lichtempfindlichkeit besteht, wie oben ausführlich erörtert wurde, durchaus kein eindeutiger Zusammenhang. Zwar kann nicht bestritten werden, daß im großen und ganzen mit der Zunahme der Korngröße, zumal in den ersten Stadien des Wachstums, stets auch eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit eintritt, doch machen sehr bald auch andere Momente, wie die Bildung von Reduktionsspuren und andere noch nicht genügend geklärte Veränderungen[2]) wirksam ihren Anteil geltend, um das Gesamtbild von den Vorgängen bei der Reifung zu verwirren. Es ist daher von zwei Bromsilbergelatineplatten die gröberkörnige keineswegs immer auch die empfindlichste.

Die Deutung dieser Beziehungen wird nun weiter dadurch verwickelt, daß die meisten hochempfindlichen Platten des Handels Körner sehr verschiedener Größe besitzen[3]), ein polydisperses System darstellen, und daß man kaum in der Lage ist, zumal an

---

1) In der englischen Fachliteratur spricht man von „Graininess" (S. z. B. F. E. Ross, Kodak-Monograph. Nr 5: „The Physics of the Developed Photogr. Image", Rochester 1924, Kap II)

2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, S. 64

3) Vgl. Mikrophotogramme des Plattenkorns in: Lüppo-Cramer, Phot. Probleme, Halle 1907. Kolloidchemie und Photographie, II. Aufl., Dresden 1921; Trivelli und Sheppard, The Silver Bromide Grain in Photogr. Emulsions, Rochester 1921. Dieses Buch S. 16.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

fremden Emulsionen, festzustellen, ob nun auch wirklich die größeren Körner einer Schicht die größere Empfindlichkeit besitzen. Zur Illustrierung dieser Verhältnisse braucht man übrigens nur durch die Behandlung einer hochempfindlichen Platte etwa mit Chromsäuremischung[1]) die Reduktionskeime zu zerstören, um einen überzeugenden Beweis dafür zu erhalten, daß eine derart veränderte Schicht trotz ihres durchschnittlich viel größeren Kornes eine geringere Empfindlichkeit besitzt als eine unveränderte, mäßig gereifte Platte erheblich geringerer Korngröße. Auch folgender Versuch zeigt dies deutlich. Stellt man eine mittelempfindliche Emulsion ohne Ammoniak bei großem Überschuß von Bromsalz (etwa der doppelten Menge der Theorie) neben einer ebensolchen von geringem Bromsalzüberschuß her, so wird infolge der größeren Löslichkeit des Bromsilbers in dem überschüssigen Bromid die Korngröße etwa doppelt bis dreifach so groß wie bei der Emulsion mit geringem Überschuß, das Korn wird ausgeprägt kristallinisch und die Farbe der Emulsion mehr nach gelb nuanciert, die Lichtempfindlichkeit ist aber ganz beträchtlich geringer, weil die Reduktionskeimbildung, die eine viel größere Rolle spielt, durch die hohe Bromionenkonzentration gehindert wird. Wäscht man alsdann eine solche Emulsion aus, wodurch das Bromsalz entfernt wird, so tritt bei erneuter Wärmedigestion wieder eine zunehmende Empfindlichkeit ein. Es sei in diesem Zusammenhange auch schon auf die unten S. 524 beschriebene Tatsache hingewiesen, daß eine Bromsilberkollodiumemulsion durch Reifung mit überschüssigem Bromsalz eine starke Kornvergrößerung bei gleichzeitig verminderter Empfindlichkeit erfährt.

Zwar bietet schon der Vorgang der Reifung, das Anwachsen größerer Körner auf Kosten der kleineren bei der üblichen Digestion mit Ammoniak, oder auch bei Siedeemulsionen, von vornherein die Wahrscheinlichkeit, daß stets Körner verschiedener Größe und damit auch im allgemeinen verschiedener Empfindlichkeit in den hochempfindlichen Schichten vorhanden sein müssen, andererseits ist aber auch zu beachten, daß der Fabrikant bei der Leitung des Reifungsprozesses bewußt noch auf etwas anderes als auf eine möglichst hohe Empfindlichkeit hinzuzielen hat, um den vielgestaltigen Bedürfnissen der photographischen Praxis zu genügen. Ebenso wichtig wie die Empfindlichkeit ist für die Praxis die gute Gradation,

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Mitteilungen 1909, S. 328; dieses Buch S. 9.

mit der auch ein möglichst großer Expositionsspielraum verbunden sein soll. Nehmen wir nun mit den angedeuteten Vorbehalten für die Allgemeingültigkeit dieser Bedingung an, daß die größten Körner auch am leichtesten in das Gebiet der Überexposition fallen, so können gleichzeitig vorhandene kleinere Körner in diesem Falle stellvertretend eingreifen und noch eine genügende Verlängerung der Schwärzungskurve ermöglichen, die sonst schon in das Gebiet der Überexposition bzw. der Solarisation verlaufen würde (s. S. 591 u. f.). Ob dieser Effekt durch einen besonders geschickt geleiteten Reifungsprozeß einer einzigen Emulsion oder durch Zusammenmischen mehrerer verschiedener erreicht wird, ist für das Endziel von geringerer Bedeutung. Die Verschiedenheit der Korngröße oder allgemeiner, richtiger gesagt, des Grades von Lichtempfindlichkeit der einzelnen Körner einer Emulsion ist also im allgemeinen von Wichtigkeit für die Erzielung einer guten Gradation, der unter Umständen die letzten Möglichkeiten einer einseitigen Empfindlichkeitssteigerung in bezug auf den Schwellenwert geopfert werden müssen.

In andern Fällen der photographischen Praxis muß an das Negativmaterial in erster Linie die Anforderung gestellt werden, daß es feine Linien, Lichtpunkte usw. möglichst scharf und deutlich getrennt voneinander wiedergibt. Diese Eigenschaft wird als Auflösungsvermögen einer Platte bezeichnet. Als Negativmaterialien mit großem Auflösungsvermögen sind in erster Linie die nassen Kollodiumplatten, aber auch die sogenannten photomechanischen Bromsilbergelatineplatten bekannt. Wie außerordentlich verschieden sich die Wiedergabe feiner Linien durch eine gute photomechanische Platte gegenüber der durch die gewöhnliche hochempfindliche Platte gestaltet, zeigen die beigegebenen Bilder. Es handelt sich hier um die vergrößerte Wiedergabe eines Linienrasters mit 80 Linien auf dem Zentimeter, Abb. 31 auf photomechanischer, Abb. 32 auf gewöhnlicher Platte. Die Negative zu den vorliegenden vergrößerten Positiven wurden durch direkten Kontaktdruck von dem Raster hergestellt; die Abbildungen stellen das Originalraster negativ dar, in beiden Fällen wurde das Optimum von Exposition und Entwicklung ausgesucht. Die Vergrößerung ist eine 50fache. Während die photomechanische Platte die an sich auch bei dieser Vergrößerung ganz haarscharfen Rasterlinien in zufriedenstellender Schärfe wiedergibt, zeigt das Bild auf der gewöhnlichen Platte eine große Unschärfe, das Auflösungsvermögen

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ist so schlecht, daß derartige Platten für Reproduktionen von Strichzeichnungen, Plänen, scharfen Spektralaufnahmen usw. nicht genügen.

Eine eingehende Studie über das Auflösungsvermögen photographischer Platten und zugleich eine stichhaltige Erklärung für die Ursache dieser Verschiedenheit bei verschiedenen Plattensorten hat vor Jahren E. Goldberg[1]) veröffentlicht. Goldberg kommt

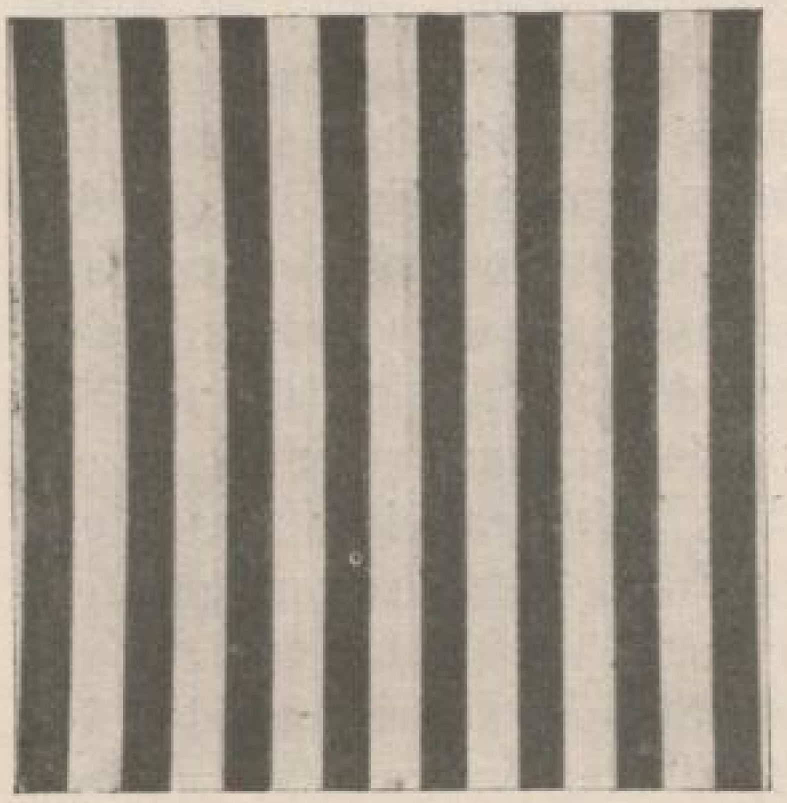


Abb. 31.

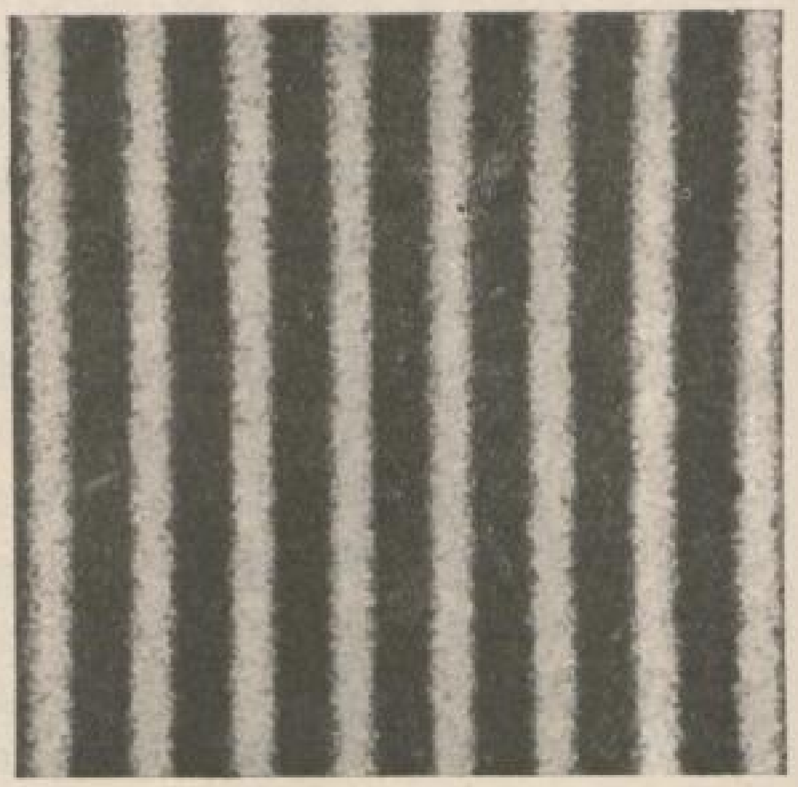


Abb. 32.

Auflösungsvermögen verschiedener Plattensorten, Abb. 31 photomechanische, Abb. 32 gewöhnliche Platte.

1) Zeitschr. f. wiss. Photogr., Bd. XII (1913), S. 77. Zeitschr. f. Reproduktions-Technik, Bd. XIV (1912), Heft 9 u. 10 Weitere Arbeiten: W. Scheffer, Phot. Korr. 1910, S. 430, Brit. Journ. of Phot. **57.** 24 (1910). C. E. K. Mees, Proc. Roy. Soc **83** A. 10 (1909). Ein ausführliches Werk erschien neuerdings von F. E. Ross, The Physics of the Developed Photogr. Image, Rochester N. Y. 1924, in dem S. 108 u. f. ein Kapitel über Schärfe und Auflösungsvermögen enthalten ist. S. auch das Werk von E. Goldberg, Der Aufbau d. photogr. Bildes, Halle 1922. O. Tugmann, Abr. Scient. Publ. Res. Labor. Eastman Kodak Co. Vol. II (1915—1916), S. 50; K. Huse, ibidem, Vol. III (1917—1918), S. 65. P. G. Nutting, ibidem (1913—1914), S. 36. Das Auflösungsvermögen photographischer Materialien für Reproduktionszwecke untersuchte E. Demichel mittels eines Testobjektes von feinen konvergenten Linien. Demichel bestimmte die Anzahl der pro Zoll aufgelösten Linien: Nasse Kollodiumplatten zeigen mehr als 450, das Kodak-Kodalin-Papier (Bromsilbergelatinepapier für Reproduktionszwecke) 160, Eastman-„Process-Films“ (Bromsilbergelatine) für Reproduktion 140 aufgelöste Linien. Das nasse Kollodium steht also an Auflösungsvermögen immer noch obenan. (Le Procédé 1925, S. 56; referiert in Eastman-Kodak Monthly Abstr. Bull. 1925, S. 619.) Das auch den besten photomechanischen Trockenplatten gegenüber noch so viel bessere Auflösungsvermögen der nassen Platte ist aber offenbar nicht das einzige Moment, das die allgemeine Einführung

auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Urteil, daß die Hauptursache des schlechten Auflösungsvermögens der gewöhnlichen hochempfindlichen Platten in dem großen Verschiedenheitsgrad in der Lichtempfindlichkeit der einzelnen Körner zu suchen ist. Es werden auf solchen Platten auch in der Nähe der eigentlich allein absichtlich belichteten Bildteile infolge der Lichtzerstreuung in der trüben Schicht die am höchsten empfindlichen Körner schon entwickelbar affiziert. „Obwohl im Schatten nur das schwache zerstreute Licht wirksam ist, während unter der durchsichtigen Linie das direkte starke Licht auf die Körner einwirkt, müssen oft die im Schatten liegenden Körner infolge ihrer zufälligen größeren Empfindlichkeit schneller angegriffen werden als die stärker belichteten.“ . . . . . „Bei weniger empfindlichen Emulsionen ist die Verschiedenheit in der Empfindlichkeit der einzelnen Körner gering, bei kornlosen ist solche selbstverständlich gar nicht vorhanden. Aus diesem Grunde ist die Auflösung bei kornlosen Emulsionen so hervorragend.“ (Goldberg, a. a. O.)

Für die Herstellung einer Emulsion mit großem Auflösungsvermögen ist also etwas anderes anzustreben als bei der hochempfindlichen Platte mit langer Gradationsskala. Diese Ansprüche schließen einander weitgehend aus, wenn man auch hier wiederum nicht sagen kann, daß unter allen Umständen eine Platte mit durchschnittlich feinerem und gleichmäßigerem Korn immer ein besseres Auflösungsvermögen zeigen müsse als eine im Durchschnitt etwas gröberkörnige.

Anschließend an die zitierte Arbeit von Goldberg stellte E. Lehmann[1]) Versuche über Reifung ohne Kornver-

der Trockenplatte anstatt der nassen in die Reproduktionstechnik verhindert. In dieser Beziehung bringt neuerdings der „Deutsche Buch- und Steindrucker“ 1826, Heft 7 S. 643 einen Artikel: „Gewohnheiten in der Chemigraphie“. Es wird hier ausgeführt, daß der wirtschaftliche Faktor eine so große Rolle spiele, daß die Trockenplatte neben nasser und Kollodiumemulsionsplatte für Massenarbeit nicht in Frage komme. Andererseits spiele aber auch die bloße Gewohnheit der Techniker hier eine große Rolle.

1) Bei der Wärmereifung der Eiweißemulsionen könnte man auch an die von Sheppard (S. S. 29 u. 471) betonte Bedeutung einer Abspaltung von Schwefelionen und Bildung von Silbersulfidkeimen denken. Eiweiß spaltet ja ganz unverhältnismäßig leichter und mehr Schwefel ab als Gelatine bei der bekannten Probe mit alkalischer Bleilösung. Wollte doch schon H. W. Vogel (Eders Jahrb. 1896, S. 207) das Vergilben der Albuminpapiere ganz dem im Albumin enthaltenen Schwefel zuschreiben.

größerung an. Lehmann unterwarf Bromsilber-Eiweiß der Einwirkung hoher Temperaturen bei Gegenwart von Feuchtigkeit und erzielte auf diese Weise eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit auf das 30fache ohne erkennbare Kornvergrößerung[1]).

Wenn man nun berücksichtigt, daß derartige Eiweißschichten eine außerordentlich geringe Empfindlichkeit besitzen und daß zwischen der Empfindlichkeit einer „kornlosen" Bromsilbergelatineemulsion und der einer hochempfindlichen Platte Unterschiede von mindestens 1:40000 konstatiert werden können, so will eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit bei Emulsionen so geringer Anfangsempfindlichkeit auf das 30fache, die Lehmann bei seinen Versuchen erzielte, noch nicht viel besagen. Auch bei Bromsilbergelatineemulsionen sind Reifungen ohne Kornvergrößerung mit ganz beträchtlicher Steigerung der Lichtempfindlichkeit dem Emulsionspraktiker wohlbekannt (vgl. auch S. 10). Selbst bei Abwesenheit des durch Kornvergrößerung reifend wirkenden Ammoniaks werden bei vielen Emulsionen bedeutende Empfindlichkeitssteigerungen durch bloße Wärmewirkungen erzielt, wobei nicht allein die Bildung von Reduktionsspuren, sondern auch sehr wohl intragranuläre Veränderungen der Bromsilbergelatine stattfinden können, die der mikroskopischen Betrachtung unzugänglich sind. Für das tiefere mikroskopische Studium der einzelnen Körner ist eben auch wieder das Auflösungsvermögen der Mikroskope viel zu gering. Die günstigen Veränderungen aber, die Lehmann gerade an Eiweißemulsionen beobachtete und die man daher als besonders aussichtsvoll zur Erzielung von Schichten mit besonders gutem Auflösungsvermögen bei gleichzeitiger genügender Empfindlichkeit ansehen könnte, werden auch an Bromsilbergelatine beobachtet. Diese aber sind, soweit sie jetzt noch nicht den höchsten Anforderungen an Auflösungsfähigkeit genügen, gewiß ebenso vervollkommnungsfähig wie die großtechnisch sicherlich sehr schwer zu meisternden Eiweißemulsionen.

Im Anschluß an meine Untersuchungen über desensibilisierende Farbstoffe, die ihre praktische Nutzanwendung in der Hellicht-Entwicklung[2]) fanden, stellte ich nun fest, daß auch eine ganze Reihe von Farbstoffen die Weißempfindlichkeit

1) Zeitschr. f. Reprod.-Techn. 1914, Heft 2 u. 3. E. Lehmann u. P. Knoche D. R. P. 288076; Zeitschr. f. Reprod.-Techn. 1914, S. 8 u. 90.

2) Lüppo-Cramer, Negativ-Entwicklung bei hellem Lichte (Safraninverfahren) II. Aufl. Ed. Liesegangs Verlag (M. Eger), Leipzig 1922.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

des Bromsilbers zu erhöhen imstande ist, sobald es sich um noch einigermaßen feinkörnige Schichten handelt. Am stärksten ist auch hier wieder die Wirkung auf sogenanntes kornloses Brom- oder Chlorsilber. Aber auch mittelkörnige Schichten, wie sie zu Diapositivplatten und photomechanischen Platten benutzt werden, erfahren eine erhebliche Steigerung ihrer Gesamtempfindlichkeit durch gewisse Farbstoffe der neuen Pinaflavolklasse[1]). Leider haben die bisher untersuchten Farbstoffe die unangenehme Eigenschaft, daß sie bei längerem Lagern schleiernd wirken. Man kann also vorläufig derartige höherempfindliche Feinkornplatten nicht fertig in den Handel bringen. Immerhin kann man sich leicht durch Baden derartige Platten selbst herstellen und so ohne Einbuße der Feinkörnigkeit und damit des Auflösungsvermögens zu erheblich kürzeren Belichtungszeiten gelangen.

Gradation und Schichtdicke der Platten.

Es wird nicht selten berichtet, daß verschiedene Trockenplatten ein und derselben Emulsionsnummer, ja ein und derselben Packung wesentlich verschiedene Bilder gegeben hätten. Nicht nur bei wissenschaftlichen Untersuchungen, in denen mit genauen Schwärzungsmessungen gearbeitet wurde, sondern auch bei gewöhnlichen Aufnahmen kommen in der Tat derartige Unterschiede vor, wenn sie auch vielfach als unmöglich geleugnet werden, weil man annimmt, daß innerhalb ein und derselben Emulsion doch keine Unterschiede auftreten können.

In der Tat wird man solche Unterschiede, die sich vor allem in der Gradation der höchsten Lichter und im Übergange von diesen zu den Mitteltönen bemerkbar machen, nur unter bestimmten Bedingungen feststellen können. Die erste Voraussetzung dafür, daß Schichten derselben Emulsion Verschiedenheiten aufweisen können, ist eine verschiedene Dicke der Schicht, doch sind nur bestimmte Arten von Emulsionen in erheblichem Grade abhängig von der Schichtdicke über ein bestimmtes Minimum hinaus. Daß bei allen Emulsionen eine bestimmte Dicke der Schicht Voraussetzung für eine genügende Deckung des Bildes ist, erscheint zu selbstverständlich, als daß es weiter erörtert zu werden brauchte. Schon

1) Lüppo-Cramer, Die Photogr. (Stäfa-Zürich) 1921, Nr. 6 u. 8. Vgl. auch frühere Untersuchungen von K. Kieser, Phot. Korr. 1910, S. 169; Eders Jahrb. f. 1910, S. 116.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

um eine einigermaßen lichthofarme Aufnahme zu erzielen, ist eine bestimmte Dicke der Schicht erforderlich, und auch der Expositionsspielraum hängt weitgehend von der Tiefendimension des Bildes ab.

Der Plattenfabrikant hat nun natürlich das größte Interesse daran, nicht unnötig viel Silber zu verbrauchen und er wird sich daher beim Gießen bemühen, gerade nur soviel Emulsion auf die Platte zu bringen, als unbedingt erforderlich ist, um die erwähnten Anforderungen des Aufnahmematerials zu erfüllen. Nun ist das gewöhnliche Glas durchaus nicht eben, sondern stets mehr oder weniger gekrümmt. In den Tälern der Glasplattenwellen sammelt sich natürlich stets etwas mehr Emulsion an als an den höher gelegenen Teilen und daher ist es nicht zu vermeiden, daß einzelne Teile einer größeren Trockenplatte eine etwas dickere Schicht besitzen als andere. Das erforderliche Minimum der Schichtdicke muß sich also auch nach den Unebenheiten der Glastafel richten. Da nun bei der Herstellung im großen es nicht ganz vermieden werden kann, daß auch einmal zu dünn gegossene Platten die Maschine passieren, so werden die zerschnittenen Platten auch nach der Dicke der Emulsion sorgfältig sortiert, wobei die Lichtdurchlässigkeit gegen eine bestimmte Dunkelkammerlampe den Maßstab bildet. Es ist selbstverständlich, daß bei der Unvollkommenheit aller menschlichen Fähigkeiten hier Fehler unterlaufen können. Aber, wie schon erwähnt, sind vor allem nur ganz bestimmte Sorten von Emulsionen geneigt, bei Dickenverschiedenheiten, wie sie in der Praxis vorkommen können, schon erheblich verschiedene Bilder zu geben.

Vor etwa 25 Jahren tauchten zuerst ausländische Plattenmarken bei uns auf, die sich überraschend schnell in den Kreisen der Fachphotographen einführten, vor allem, weil sie fast automatisch eine so vorzügliche Abstufung des Bildes lieferten, wie man sie bis dahin hier nicht gekannt hatte. Ich erinnere mich noch lebhaft der Erzählung eines tüchtigen Porträtphotographen, dem unretuschierte Probeaufnahmen auf einer solchen Platte von einem Reisenden vorgelegt wurden. Die Negative hatten so „vorzüglich sitzende Spitzlichter“, daß der Photograph geneigt war, den Reisenden des Betruges zu verdächtigen, da eine derartige Hervorhebung der höchsten Lichter seiner Erfahrung nach nur durch Retusche zu erreichen war. In Wirklichkeit hatte aber die vortreffliche Gradation der betreffenden Platte das Wunder ohne „unerlaubte Hilfsmittel“ bewirkt. Seitdem sind auch von deutschen Fabriken derartige Porträtplatten eingeführt worden, die mehr oder weniger jenem

Ideal des Porträtisten entsprechen. Unter diesen sind es nun häufig gerade die in bezug auf Gradation besten, die bei Ungleichheiten der Schichtdicke leicht Verschiedenheiten in den Resultaten liefern können. Um dies zu verstehen, muß man sich die Eigenart der Konstruktion derartiger Emulsionen vergegenwärtigen.

Die gewöhnlichen hochempfindlichen Emulsionen haben im allgemeinen eine Schwärzungskurve, die nach langsamer Überschreitung des Schwellenwertes plötzlich zu rasch ansteigt, was sich beispielsweise bei den üblichen Sensitometern (Warnerke oder Jones) in der Weise äußert, daß die zweite Skalenreihe nicht viel weniger Deckung zeigt als die erste und daß auch die dritte nicht genügend weit hinter der zweiten zurückbleibt. Es entstehen daher nicht mehr die richtigen Unterschiede zwischen Mitteltönen und Lichtern, vor allem differenzieren sich die höchsten Lichter nicht mehr, die „Spitzlichter" fehlen, die Emulsion „arbeitet flach" und wie die technischen Ausdrücke mehr lauten. Solche Platten können für viele Aufnahmen durchaus genügen und sogar in manchen Fällen, wie bei Landschaftsaufnahmen besser verwendbar sein als eine Platte mit der langen „wahren Naturskala", sie entsprechen aber nicht den hohen Anforderungen, die der moderne Porträtphotograph an sein Aufnahmematerial stellen muß. Die richtige Wiedergabe im Weiß der Kleidung und in den Tönen des menschlichen Gesichtes kann nur auf solchen Platten automatisch entstehen, die diejenigen Differenzierungen in der Schwärzung zuläßt, welche in den Sensitometern in den ersten Skalenreihen zum Ausdruck gebracht wird.

Solche Abstufungen der Skala sind nun nicht immer so leicht mit einer einzigen Emulsion zu erreichen und werden daher in manchen Fabriken durch Mischung verschiedener erzielt, ein Prinzip, das schon 1881 von Fr. Wilde[1]) empfohlen und seitdem vielfach angewendet wurde. Um den richtigen Effekt zu erzielen, muß man aber eine ganz bestimmt graduierte, weniger empfindliche Emulsion der hochempfindlichen Mutteremulsion zumischen.

Es ist wohl angenommen worden, daß die im allgemeinen kleineren Körner einer weniger empfindlichen Emulsion beim Zumischen zu einer hochempfindlichen als „Nährkörner" (s. S. 376) fungieren, wodurch Komplikationen entstehen könnten. Doch ist dies nach des Verfassers Erfahrungen wenigstens im allgemeinen nicht der Fall, sondern innerhalb einer Schicht kümmert sich unter

1) Phot. Korr. 1881, S. 101.

normalen Verhältnissen das eine Korn nicht im geringsten um das andere[1]). Deshalb kann man auch — was sonst beim Trockenplattenmachen selten der Fall ist — durch reine Überlegung diejenige Mischung voraussagen, die für einen gewünschten Gradationseffekt erforderlich ist. Mischt man eine allzu wenig empfindliche oder ungenügend kräftige Emulsion zur hochempfindlichen Mutteremulsion, so erreicht man wohl ein Weicherwerden der ganzen Skala, weil das bei normaler Belichtung schwärzungsfähige Bromsilber durch „Verlängerung" mit der unempfindlichen Emulsion pro Flächeneinheit abnimmt, aber die Schwärzung der ersten Töne in der Skala wird auch zu gering, es entstehen nur flaue Bilder. Anders bei Zumischung einer Emulsion, die die erste Skalenreihe mit einer intensiven Schwärzung wiedergibt und noch bis in die zweite Skalenreihe verläuft, dann aber aussetzt. Hier bleibt je nach dem Mischungsverhältnis der Komponenten die ursprüngliche Schwärzung der Mutteremulsion im Beginn der Skala erhalten, bzw. wird noch erhöht, während die der Mitteltöne verringert wird. So läßt sich jede gewünschte Gradation durch Mischung erzielen und daher . . . . die vielen Plattensorten.

Da nun die zugemischte feinkörnige Emulsion als solche eine verhältnismäßig größere optische Deckkraft (im unentwickelten Zustande) ausübt, so sehen solche Mischemulsionen bei der Dunkelkammerlampe gegenüber anderen ungemischten Emulsionen oft recht undurchsichtig aus. Dies hat den Vorteil, daß die Neigung zur Lichthofbildung vermindert wird, gleichzeitig aber den Nachteil der angedeuteten Möglichkeit, daß infolge von Schwankungen in der Schichtdicke, die nicht immer beim Sortieren leicht erkannt wird, mehr oder weniger erhebliche Unterschiede in der Gradation auftreten können. Denn es ist einleuchtend, daß gerade unter den angegebenen Umständen bei zu geringer Menge der gesamten Emulsion nicht genügend entwicklungsfähiges Bromsilber vorhanden ist, um die erforderlichen Schwärzungen zu liefern. Für den Fabrikanten hat die Zumischung einer feinkörnigen und als solcher besonders gut deckenden Emulsion den besonderen Vorteil, daß er mit verhältnismäßig wenig Silber auskommt. Dadurch erklären sich oft

1) Nach neueren Untersuchungen von Trivelli, F. L. Richter und S. E. Sheppard (Kodak-Berichte Vol. VI 1922) S. 118, sowie von C. E. K. Mees (ebenda S. 232) findet unter gewissen Bedingungen doch auch ein Übergreifen der Entwicklung auf benachbarte Körner statt.

Fälle wie die von K. Kieser[1]) angegebenen, daß verhältnismäßig silberarme Schichten doch vorzügliche photographische Eigenschaften zeigen können.

Das Gebiet der Sensitometrie gehört allerdings in einen anderen Teil dieses Handbuches. Wegen ihres nahen Zusammenhanges mit den oben wiedergegebenen Ausführungen über die Gradation sei hier indessen eine Abhandlung des Verfassers wiedergegeben, die in der Photogr. Rundschau 1920, S. 193 erschien unter dem Titel „Sensitometrie und Praxis“.

Die Ansichten über den Wert der sensitometrischen Angaben sind von jeher geteilt gewesen. Vor einer Reihe von Jahren (1908) wurde von dem Verfasser die Ansicht verfochten, daß die Angabe des Schwellenwertes, wie er sich in den üblichen Zahlen der verschiedenen Sensitometer ausdrückt, von zweifelhaftem Werte sei, und in einer sich daran anschließenden Diskussion fand diese Anschauung auch zahlreiche Vertreter aus der Praxis. Aber das Bedürfnis besonders des wissenschaftlich denkenden Menschen nach zahlenmäßigen Feststellungen ist doch so groß, daß das Verlangen nach den Graden der Sensitometer nie verstummt ist. Der mit der schwierigen Materie nicht genügend vertraute Photographierende denkt sich eben ein Sensitometer ungefähr wie ein Thermometer und meint vielfach, es sei übler Wille vieler Fabrikanten, wenn sie die verlangten Zahlen nicht angeben.

In dieser Frage wird zunächst vielfach verkannt, daß die Angaben, die trotz allem von manchen Fabrikanten in Katalogen und auf den Packungen angebracht werden, oft reine Phantasiezahlen sind. Man spricht ungeniert von „32 Grad Warnerke“ und darüber, ohne sich daran zu stören, daß es Warnerkeskalen mit diesen hohen Zahlen gar nicht gibt und daß überhaupt kaum noch mit den stets sehr verschiedenen Warnerkeskalen und der unsicheren dazugehörigen Lichtquelle, einer blau phosphoreszierenden Tafel gearbeitet wird. Auch bezüglich Scheinergraden werden Zahlen genannt, die kaum vorkommen. Noch übler aber scheint es mit den Angaben nach Hurter und Driffield zu stehen. Hier findet man vielfach so unsinnige Zahlen im Verhältnis zur wirklichen Empfindlichkeit der Platten, daß man sie nur mit größter Vorsicht aufnehmen kann.

Da nun der ganz verkehrte Glaube sehr verbreitet ist, die empfindlichste Platte, bzw. diejenige, die auf ihren Packungen die

1) S. S. 122.

höchste Zahl dafür angibt, sei auch allemal die beste, so bleibt im Kampfe mit der Konkurrenz dem Fabrikanten oft nichts anderes übrig, als eine Konzession an diesen Aberglauben zu machen. Das schlimmste auf diesem Gebiet ist die Angabe der „Empfindlichkeit" farbenempfindlicher Platten in Warnerke-Graden. Mundus vult decipi, ergo . . . .!

Ich will nun hier weniger die geschäftliche Seite erörtern als vielmehr die sachlichen Gründe anführen, warum die bloße Angabe des Schwellenwertes für die praktisch in Frage kommende Empfindlichkeit so wenig besagt. Auch von anderen Seiten wurde gelegentlich der erwähnten Diskussion im Jahre 1908 ausgeführt, daß der bloße Schwellenwert nicht zur Charakterisierung der Empfindlichkeit genüge. Neuerdings betont auch wieder der bedeutendste Vorkämpfer der wissenschaftlichen Sensitometrie, J. M. Eder, ausdrücklich diesen Standpunkt, indem er in der Beschreibung seines Eder-Hechtschen Graukeilsensitometers folgendes sagt:

„Vergleicht man die Sensitometerskalen zweier Plattensorten durch Übereinanderlegen der Streifen, so ist bei gleichem Schwellenwert jene Plattensorte praktisch die empfindlichere, welche die schwachen Nummern besser gedeckt und besser voneinander getrennt zeigt."

Soviel mir bekannt ist, hat noch kaum jemand die technischen Gründe dafür angegeben, warum eigentlich die zahlenmäßig festgestellte Angabe des Schwellenwertes nur einen losen Zusammenhang mit der praktisch in Frage kommenden und auch im Sensitometer erkennbaren Empfindlichkeit hat, bzw. warum die Schwärzungskurve nicht notwendigerweise vom Schwellenwert an schnurgerade in einem Winkel von 45° ansteigt. Ein extremer Fall, der mir vor Jahren einmal in der Praxis vorkam, wird die Sache vielleicht am besten erläutern.

Unter den zahlreichen Sensitometerproben, die täglich in meinem Betriebe unter Benutzung eines Chapman-Jones-Sensitometers gemacht wurden, fand sich eines Tages eine ganz abnorme Skala auf einer Diapositivplatte. Die im allgemeinen unter gleichen Verhältnissen kaum 10° aufweisende Platte zeigte ausnahmsweise an diese normale, kurze und kräftige Skala anschließend ein recht wenig deckendes, aber deutliches Bild bis zur Zahl 25. Die Deckung in den Feldern 10 bis 25 war so gering, daß man bei der Herstellung von Diapositiven davon kaum etwas merkte als einen leichten Belag

in den normalerweise „glasklaren“ Lichtern. Von einer praktisch in Frage kommenden höheren „Empfindlichkeit“ war bei dieser Platte trotz ihrer hohen Gradzahl nichts zu merken.

Als Ursache der abnormen Erscheinung stellte sich ein Fabrikationsfehler heraus. Ein Arbeiter hatte beim Zerkleinern der Diapositivemulsion vor dem Waschen die Schneidemaschine nicht gereinigt und so war unabsichtlich ein Rest einer hochempfindlichen Emulsion, die zuvor in der Maschine „genudelt“ worden war, zu der Diapositivemulsion zugemischt worden. Die Körner der hochempfindlichen Emulsion hatten nun zwar die ganze Länge der Skala wiedergegeben, da ihre Anzahl aber sehr gering war, hatten sie natürlich die Felder 10 bis 25 nur in einer sehr geringen Deckung abbilden können.

Dieser extreme Fall läßt ohne weiteres schon verstehen, wie auch normalerweise ein mehr oder weniger großes Mißverhältnis zwischen Gradzahl und wirklicher „Empfindlichkeit“ auftreten kann. Stets enthalten die Emulsionen, besonders die hochgereiften, Körner sehr verschiedener Empfindlichkeit. In gewissem Maße ist dies zur Erzielung einer guten Gradation vorteilhaft und notwendig. Wurde aber der Reifungsprozeß so geleitet, daß sich nur ein verhältnismäßig kleiner Teil der Körner im Zustande sehr hoher Empfindlichkeit vorfindet, so wird dieser bei der sensitometrischen Bestimmung zwar die hohe Gradzahl eben sichtbar erkennen lassen, aber da er nicht zu einer entsprechenden Deckung der Schicht fähig ist, zur praktisch in Frage kommenden Empfindlichkeit wenig oder gar nichts beitragen. Denn für die Praxis kommen im allgemeinen nur *die* Teile der Negativskala in Frage, die sich noch kopieren lassen, was bei den allerschwächsten, kaum noch sichtbaren Skalenteilen in der Nähe des Schwellenwertes nicht der Fall ist.

Zu der besprochenen Unmöglichkeit, den Schwellenwert als alleinigen Maßstab für die Empfindlichkeit aufzufassen, kommt noch hinzu, daß die Empfindlichkeit einer photographischen Schicht überhaupt keine konstante Größe ist, sondern mit der Lichtintensität zunimmt und zwar um so mehr, je kleiner der sog. Schwarzschildsche Exponent ist. Über dieses Thema hat vor kurzem A. *von Hübl* eine interessante Studie veröffentlicht, in der er u. a. sagt:

„Bei der Empfindlichkeitsbestimmung benutzt man stets ein sehr schwaches Licht, während die Verwendung der Platte meist bei einem vieltausendmal stärkeren Lichte erfolgt, und man kann

daher aus der mit einem Sensitometer gefundenen Empfindlichkeit nicht mit Sicherheit auf die Plattenempfindlichkeit in der Kamera schließen. Es kann auch vorkommen, daß eine beim Sensitometerlicht weniger empfindliche Platte, weil sie ein kleineres p besitzt, für Aufnahmen mit gutem Licht geeigneter ist als eine andere mit hoher Sensitometeranzeige."

Zu dieser Unsicherheit in der Übertragung der Sensitometrieangaben auf die Praxis kommt noch einiges andere, vor allem die Unbestimmtheit, wie lange und mit welcher Lösung man hervorrufen soll, da die Ansprüche verschiedener Plattensorten an die Behandlung durchaus nicht immer gleichartig sind.

Man könnte aus diesen Ausführungen vielleicht schließen, daß ich den Sensitometern überhaupt nur einen geringen Wert zuschriebe. Diese Deutung des oben mitgeteilten wäre indessen durchaus nicht zutreffend. Für den Trockenplattenfabrikanten wie für einen großen Kreis der Verbraucher gibt es kein wertvolleres, ja unentbehrlicheres Instrument als ein gutes Sensitometer, da es in kürzester Zeit gestattet, ein Urteil über eine Platte abzugeben. Aber die Deutung dessen, was das Sensitometer anzeigt, muß mit dem nötigen Sachverständnis und unter Berücksichtigung der erörterten Einschränkungen erfolgen. Man darf vor allem, wie betont, nicht die Bedeutung des Schwellenwertes zu sehr überschätzen.

Über die Schwärzungskurve vgl. S. 88.

Über den Gehalt photographischer Platten des Handels an Halogensilber

stellten H. Tappen und Th. Rekaschow[1]) Untersuchungen an.

Die genannten Autoren stellten durch genaue analytische Versuche folgendes fest.

Von je 200 qcm Platten wurde die Emulsion sorgfältig abgeschabt und dann lufttrocken gewogen. Darauf wurde sie 2 Stunden bei 105° getrocknet, um den Wassergehalt zu bestimmen und alsdann in 100 ccm Wasser und 10 ccm Salpetersäure (1,4) bei 70—80° solange erwärmt, bis alles Halogensilber sich abgesetzt hatte. Der Niederschlag wurde im Goochtiegel filtriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und bei 140° zur Konstanz getrochnet.

In den nachfolgenden Tabellen sind die erhaltenen Zahlen zusammengestellt

1) Phot. Korr. 1903. S. 362.

Plattensorte	Fläche qcm	Emulsion in g	Wasser-gehalt in g	AgBr in g
Französisches Fabrikat	229,6	1,0043	0,0783	0,4261
Englisches F. I	230,3	0,9777	0,0812	0,3715
Dasselbe	231,2	1,0186	0,0881	0,3902
Dasselbe	178,0	0,8490	0,0808	0,3199
Englisches F. II	174,9	0,9398	0,0770	0,3729
Deutsches F. I	232,5	1,1247	0,0983	0,4157
Deutsches F. II	211,7	0,9155	0,0800	0,3358
Österreichisches F. I	195,3	1,2248	0,0984	0,4893
Dasselbe II.	231,8	1,1870	0,0816	0,4743
Dasselbe III	229,1	0,7934	0,0761	0,2610

Plattensorte	Emulsion auf 100 qcm	Wasser- in %	AgBr in %	Rest (Gelatine)
Französisches Fabrikat	0,4373	7,80	46,00	54,00
Englisches I	0,4246	8,30	41,44	58,56
Dasselbe	0,4406	8,65	41,93	58,07
Dasselbe	0,4770	9,52	41,64	58,36
Englisches I	0,5373	8,19	43,22	56,78
Deutsches F. I	0,4838	8,74	40,50	59,50
Deutsches F. II	0,4325	8,74	40,19	59,81
Österreichisches F.	0,6272	8,03	43,44	56,56
Dasselbe II.	0,5121	6,87	42,91	57,09
Dasselbe III	0,3463	9,59	36,38	63,62

K. Schaum[1]) nahm zahlreiche Messungen an photographischen Platten verschiedener Herkunft vor, aus denen folgendes angeführt werden möge.

Die Korngröße des reifen Bromsilbers schwankt je nach der Natur der Emulsion usw. zwischen etwa 5—9μ^2.

Die Messung der Schichtdicke unentwickelter Negative erfolgte mit dem Zeiß-Abbéeschen Dickenmesser; in folgender Tabelle sind die Mittelwerte mitgeteilt:

	mm
Ertee, Diapositiv	0,0138
Apollo, Diapositiv	0,0163
Schleußner Moment	0,0196
Lomberg	0,0198
Perutz	0,0211
Schleußner Normal	0,0225

1) Eders Jahrb. f. 1903, S. 193.

	mm
Agfa	0,0245
Apollo Rapid	0,0266
Herzka	0,0281
Westendorp & Wehner	0,0339
Orthochrom. Isolar Agfa	0,0467
Perutz	0,0522

Die Schichtdicke sowie die Empfindlichkeit hängen von dem Feuchtigkeitsgehalt der Emulsionsschicht ab. Plattenstücke, die in einem abgeschlossenen Raum (Exsikkator) über H_2O, resp. über konzentrierter H_2SO_4 gelegen hatten, zeigten folgende Änderungen der Schichtdicke (Mittelwerte):

	nach 4	50	90	150 Std.
über H_2O	+ 0,0036	0,0059	0,0078	0,0093
über H_2SO_4	— 0,0029	0,0030	0,0036	0,0037

Die Empfindlichkeit (in Scheinergraden) zeigte folgende Abhängigkeit vom Wassergehalt der Schicht:

	Ursprüngl. Empfindlichkeit	nach 4	24	30	46 Std.
Über H_2O	12	11	11	12	12
Über H_2SO_4	12	14	17	16	16

Ganz analog wird auch die Entwicklungsfähigkeit des latenten Bildes beeinflußt.

Die Zahl der Bromsilberkörner in der obersten Schicht des unentwickelten Negativs beträgt nach Schaums Zählungen (bei 860 facher Vergrößerung) etwa 27×10^4 pro qmm; beim Hervorrufen entwickeln sich die Körner keineswegs gleichartig und in gleichem Maße; vielmehr zeigt ein (von der Entwicklungsdauer usw. natürlich abhängiger) Teil keine mikroskopisch sichtbare Reduktion; in einem Negativstück, welches 2 S. M. K Belichtung erhalten hatte und 110 Sek. mit Eisenoxalat hervorgerufen worden war, zählte Schaum etwa 82×10^3 Körner pro qmm. Diese Erscheinungen sind auf den verschiedenen Reifungszustand der Bromsilberkörner zurückzuführen.

Aus seinen weiteren Versuchsergebnissen über die Negativstruktur zieht Schaum folgende Schlüsse:

1. Bei konstanter Entwicklungszeit und variabler Belichtungsdauer ist a) die Dicke der Silberkornschicht wenig, b) die Silberkorngröße erheblich abhängig von der Belichtungsdauer, c) die Kornzahl in der Flächeneinheit und d) die Kornzahl in der Volumeneinheit konstant.

2. Bei konstanter Belichtungsdauer und variabler Entwicklungszeit ist a) die Dicke der Silberkornschicht, b) die Silberkorngröße, c) die Kornzahl in der Volumeinheit abhängig von der Entwicklungszeit, d) die Kornzahl in der Flächeneinheit konstant.

Die Undurchsichtigkeit eines Negativstückes wird also nicht nur durch die Zahl, sondern auch ganz wesentlich durch die Größe der Silberkörner bestimmt. Letztere ist abhängig von dem photochemischen Affekt

(Dauer und Intensität der Belichtung, chemische Wirksamkeit der betreffenden Lichtstrahlen), von dem Reifungszustande des Bromsilberkornes und der Art der Entwicklung.

Neuerdings hat **J. M. Eder** [1]) Untersuchungen über die **Struktur und Zusammensetzung von Bromsilbergelatineplatten, Films und Entwicklungspapieren** veröffentlicht, die hier wiedergegeben werden.

„Bei Bromsilbergelatineplatten ist die Dicke des Glases bei kleineren Plattenformaten 0,8 bis 1 mm, bei größeren Formaten 1,3 bis 2 mm. Die Dicke der Emulsionsschicht bei gewöhnlichen Trockenplatten ist durchschnittlich 0,018 bis 0,022 mm [2]); steife Planfilms besitzen eine Gesamtdicke von 0,2 bis höchstens 0,3 mm; die sensible Emulsionsschicht ca. 0,02 mm. Kinofilms: Gesamtdicke 0,14 bis 0,16 mm; Dicke der sensiblen Bromsilberemulsionsschicht 0,015 bis 0,02 mm; dazu kommt ein sehr dünner Zwischenguß, der das Haften der Emulsionsschicht vermittelt und überdies mitunter ein dünner Gelatinehinterguß auf der Rückseite des Films. Unter-

1) Camera (Luzern), IV. Jahrg. 1925, Nr. 2.

2) R. E. Slade und G. J. Higson (Proceed. Royal Soc. A. Vol. 98, 1920, S. 155) stellen folgende Berechnung über die in einer Bromsilberplatte übereinanderliegenden Kornschichten an. Sie nehmen als Schichtdicke 0,025 mm an und berechnen für eine photomechanische Platte mit einer Korngröße von 0,7 μ, daß bei dieser nur $3\frac{1}{2}$ Kornschichten übereinanderliegen. Bei einer grobkörnigen Platte mit einer Korngröße von 2 bzw. 3 μ berechnen sie, daß nur 1 oder 2 Kornlagen übereinander sich befinden . . Wer auch nur ein einziges Mal zwecks Herstellung von Kornmikrophotogrammen Platten dünn gegossen hat, um nur eine Kornebene zu erhalten, wird ohne weiteres einsehen, daß unmöglich 1 oder 2 Körner übereinander die normale Plattendeckung ergeben können. In der Tat liegt auch nur ein einfacher Dezimalrechenfehler bei Slade und Higson vor, denn 0,025 mm dividiert durch 0,0007 (= 0,7 μ) ist nicht 3,5, sondern 35! Selbstverständlich gilt dies auch nur unter der Annahme, daß die größten Durchmesser der unregelmäßigen Kriställchen alle vertikal zur Oberfläche der Schicht lägen, was bekanntlich durchaus nicht der Fall ist. (Vgl. C. E. K. Mees, S. 9?.) Die Anzahl der übereinanderliegenden Körner ist also in Wirklichkeit noch sehr viel größer als das Zehnfache der von Slade und Higson angegebenen Zahlen. Der von Slade und Higson a. a. O. unter Abb. 1 auf Tafel 6 wiedergegebene mikrophotographische Querschnitt zeigt auch die z. B. aus den Untersuchungen von W. Scheffer (Eders Jahrb. 1907, S. 26) bekannten zahlreichen Körner übereinander. Die genannten Forscher trauen aber ihren Augen anscheinend weniger als ihrer Dezimalrechnung, denn sie erklären den Widerspruch zwischen Rechnung und Augenschein dadurch, daß ihr Schnitt nicht senkrecht zur Oberfläche ausgefallen sei und daß, wenn dieser Fehler nicht stattgefunden hätte, man tatsächlich nur 2 oder 3 Körner übereinander liegen sehen würde. (Anm. von L.-C.)

lagen von Rollfilms für Handkameras sind etwa 0,08 mm dick; Packfilms 0,08 mm (Kodak, Goerz) bis ca. 0,13 mm (Agfa), selten 0,05 mm; die Emulsionsschicht darauf ungefähr 0,015 bis 0,02 mm.

Das Gewicht von ein Dutzend Glasplatten 9×12 cm ist ungefähr 460 g; Filmpack 9×12 cm für 12 Aufnahmen 120 g; zwei Rollfilms 8×14 cm (für je 6 Aufnahmen) = 125 g (die Bildfläche von 9×12 und 8×14 cm ist nahezu gleich).

Bei abziehbaren Negativfilms auf Karton, wie die „Plattenfort“ von Bayer in Leverkusen am Rhein, beträgt z. B. die Dicke der Kartonunterlage 0,2 mm, die Gesamtdicke der Filmschicht 0,08 bis 0,10 mm und die Dicke der sensiblen Bromsilbergelatineschicht 0,02 bis 0,03 mm.

Bei gewöhnlichen rapiden Bromsilbergelatine-Trockenplatten kommen 16 bis 18, seltener 22 g Bromsilber auf 1 Quadratmeter, jedoch lassen sich auch Bromsilberplatten mit 10 g Bromsilber auf einen Quadratmeter herstellen[1]). Kino-Negativfilms enthalten etwa 14 g Bromsilber auf 1 Quadratmeter. — Negativ-Emulsionen enthalten in der Regel nicht reines Bromsilber, sondern durchschnittlich 3 Prozent Jodsilber; photomechanische Platten in der Regel mehr Jodsilber. — Diapositiv-Emulsionen sind meistens reine Bromsilber-Emulsionen, seltener Jodbrom-Emulsionen, häufig Bromchlor-Emulsionen. — Wohl alle Kino-Negativfilms, sowie die meisten Roll-, Plan- und Packfilms sind orthochromatisch (mittels Erythrosin).

Photomechanische Platten, sowie Diapositivplatten werden dünner gegossen; die Emulsionsschicht ist etwa 0,014 bis 0,016 mm dick; sie enthalten ca. 9 g Bromsilber auf 1 Quadratmeter Oberfläche. — Kino-Positivfilms: 7 bis 8 g Bromsilber pro 1 Quadratmeter.

Bromsilbergelatinepapier für Vergrößerungen (Positivpapier) enthält nur ungefähr den 3. bis 5. Teil des für Negativ-Emulsion rapider Platten erforderlichen Bromsilber-Quantums, etwa 2,8 bis 4 g Bromsilber auf den Quadratmeter; Gaslichtpapier sogar nur den 10. Teil, z. B. 1,8 bis 2,8 g Silberhaloid (Chlor- und Bromsilber) pro

---

1) Nach K. Kieser (zitiert nach Fr. Wentzel, Photogr. Chem. Industrie Dresden 1926, S. 185) enthält die Seed-Platte, eine der besten Trockenplatten nur 10 g Silber pro qm. Bei Röntgenplatten findet man oft Werte, die 20 g Silbernitrat noch übersteigen; der neue Agfa-Röntgenfilm enthält, trotzdem er beiderseitig begossen ist, noch nicht 12 g Silber in beiden Schichten und übertrifft an Brillanz und Deckungsvermögen doch manche Fabrikate, die fast die doppelte Silbermenge enthalten (Wentzel l. c.) Anm. von L.-C.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Quadratmeter, manche unempfindlicheren Gaslichtpapiere enthalten reines Chlorsilber, gewöhnliche Gaslichtpapiere dagegen fast immer Chlorbromsilber.

Bromsilberkollodium-Emulsion, wie die E. Albertsche Kollodium-Emulsion des Handels, enthält in gebrauchsfertigem Zustande ungefähr 5 g Bromsilber in 100 cm^3. Nach dem Aufgießen auf Glasplatten und Abfließenlassen des Überschusses verbleiben etwa 7—9 g Bromsilber auf 1 Quadratmeter Glasfläche; die Dicke dieser Schicht ist in erstarrtem und gewaschenem Zustande 0,027 mm und in dieser Form wird die Emulsion zu Aufnahmen verwendet; nach dem völligen Trocknen ist sie nur mehr 0,011 mm dick. Die Größe des Bromsilberkornes bei den sogenannten „kornlosen" Lippmann-Platten (für Interferenz-Photochromie) beträgt ungefähr 0,0002 mm; dies gilt für ganz unreifes Bromsilber. Das Bromsilberkorn des gereiften Bromsilbers bei hochempfindlichen Platten ist ungefähr 0,002 bis 0,004 mm (unregelmäßige, rundliche meist kristallinische Körnchen, deren Größe und Empfindlichkeit aber ein Gemisch darstellt). Feinkörnige Diapositivplatten zeigen ungefähr die halbe Größe des Silberhaloids der Rapid-Emulsionen oder weniger. — Die Empfindlichkeit des ganz unreifen Bromsilbers verhält sich zu der des hoch gereiften, wie 1:180,000; jene von Positiv-Emulsionen (Kino-Positivfilm) zur hochempfindlichen Bromsilbergelatine (Kino-Negativfilm) ungefähr wie 1:12. —

Das Silberkorn des entwickelten und fixierten Negativs hängt mit dem Korn der Bromsilber-Emulsion zusammen, weshalb Diapositive feinkörniger als Negative sind; dies fällt auch bei Kino-Negativen im Vergleiche mit Kino-Positiven sehr auf und beeinflußt sehr gewisse Tonungsprozesse (Beizfarbenbilder usw.) und chemische Manipulationen aller Art. — Die Entwicklung (Reduktion) des belichteten Bromsilberkornes beginnt von Zentren an der Oberfläche des Kornes, welche sich allmählich vergrößern und dann das ganze Korn schwärzen. Beim weiteren Entwickeln schließen sich mehrere Körner zu Haufen oder Klumpen zusammen; aber das tun nicht alle Körner und nicht alle Emulsionen im gleichen Maße; die feinkörnigen zeigen dies weniger als die grobkörnigen Emulsionen.

Die Größe des Silberkornes bei entwickelten und fixierten Kino-Negativen oder Porträtaufnahmen ist ungefähr 0,002 bis 0,004 mm; im Positivfilm und anderen Diapositiven 0,0006 bis 0,0015 mm. Es finden sich jedoch in den Handelssorten der hochempfindlichen Platten unvermittelt größere und kleinere Silberkörner, mitunter

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

sogar Haufen, z. B. von 0,008 mm. Das Silberkorn von photomechanischen Platten liegt zwischen Porträt- und Diapositivplatten. — Die Zahl der Bromsilberkörner beträgt im Mittelton eines Porträt-Negatives ungefähr 270 000 pro Quadratmillimeter von der Oberfläche einschließlich der tiefer liegenden Körner (Hauptmasse an der Oberfläche).

Die Schwärzung einer photographischen Platte wird durch den Logarithmus ihrer Undurchsichtigkeit ausgedrückt. Wird das Licht beim Durchgang durch die geschwärzte Platte auf $^1/_{10}$ geschwächt, so ergibt sich darnach die Schwärzung = 1; dies entspricht der mittleren Schwärzung eines kräftigen Negatives. Diese Schwärzung 1 wird bei Bromsilberemulsionen (Porträt-Negativen usw.) bewirkt mit 0,011 g metallischem Silber pro 100 Quadratzentimeter; bei nassen Kollodiumplatten mit 0,007 g Silber, bei feinkörnigen Diapositivplatten mit 0,005 bis 0,006 g Silber pro 100 Quadratzentimeter. — Stärkere und schwächere Schwärzung hängt annähernd proportional mit der Menge des Silberniederschlags zusammen. Die maximale Schwärzung der dichtesten Stellen eines Porträtnegatives besitzt ungefähr die Schwärzung 1,5, bei sehr kräftigen Negativen an den dichtesten Stellen die Schwärzung 2, selten mehr. — Die Dichte des zulässigen Schleiers bei Negativen ist 0,2. Diapositive und Projektionsbilder sollen glasklar sein.

Chemische Zusammensetzung verschiedener Films. — Zelluloid- oder Nitrofilm besteht seiner Hauptmasse nach aus Tetranitrozellulose (Zellulosetetranitrat) von der Zusammensetzung $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$. In der Zelluloidmasse ist in der Regel Kampfer, seltener der eine oder andere Ersatzstoff desselben, ferner Mittel zur Erhöhung der Geschmeidigkeit (Glyzerin, Rizinusöl usw.) enthalten. — Die photographische Kollodiumwolle oder das Zelloidin der Kopierpapiere ist gleichfalls hauptsächlich Tetranitrozellulose. — Gebräuchliche Lösungsmittel für Nitrozellulose sind: Äther-Alkohol, Amylazetat, Azeton usw.

Der Azetylfilm oder Zellit besteht hauptsächlich aus Pentaacetylzellulose oder Zellulosepentaacetat der Hauptmasse nach. $C_{12}H_{15}O_5(CH_3COO)_5$, nebst einem Ersatzmittel für Kampfer, z. B. Triphenylphosphat oder Hexachloräthan. Der Zellit ist schwer entflammbar, aber gegen mechanische Abnützung weniger widerstandsfähig und reißt im Kinoapparat leichter als der Nitrofilm. — Lösungsmittel für Azetylzellulose: Azeton, Methylazetat, Methylformiat usw. — Dasselbe gilt vom Äthylzellulose-Film oder

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

der Ätherzellulose, die versuchsweise von der Kodak-Eastman-Co. zur Fabrikation von Sicherheitsfilms eingeführt wurde und Pentaäthylzellulose von der Zusammensetzung: $C_{12}H_{15}O_5(C_2H_5)_5$ ist.

Alle diese Films sind genügend wasserbeständig (der Nitrofilm besser als der Acetylfilm).

Kino-Nitrofilmstreifen von 15 mm Breite und 100 mm Länge zerreißen beim Beschweren mit 17—18 Kilogramm und dehnen sich bis zum Zerreißen um 30—40 %.

Die von der Viskose (Xanthogenat der Zellulose) sich ableitenden Films (Cellon oder Cellophan) sind gut transparent und eignen sich als Folien für Zeichner und zu lithographischen Zwecken zum Durchpausen, als Verpackungs- und Schutzmaterial; aber diese Art von Film ist nicht genügend wasserbeständig, sie quellen im Wasser auf und sind deshalb zu den üblichen photographischen Films nicht verwendbar."

Über zweckmäßige und moderne Methoden der quantitativen Silberbestimmung in photographischen Schichten s. E. Lehmann, Z. angew. Chem., Jahrg. 35, (1922), S. 373, (Heft 57), J. Eggert, Z. wiss. Phot., Bd. 22 (1923), S. 209. W. Meidinger, Z. wiss. Phot., Bd. 23 (1925), S. 282. Ausführliches über die Analyse photogr. Präparate in Fr. Wentzel, Photogr. Chem. Ind., Dresden 1926, S. 185.

In die wirtschaftliche Bedeutung der Kinoindustrie lassen folgende Angaben blicken. S. E. Sheppard[1]) schätzt den Verbrauch an Kinofilms in den Vereinigten Staaten auf 150 000 Meilen jährlich. Hierzu sind ungefähr 5 Millionen engl. Pfund Baumwolle jährlich und 3 Tons metallisches Silber pro Woche erforderlich, so daß ungefähr der zwölfte Teil des gesamten in den U. S. A. geförderten Silbers für die Zwecke der Kinematographie verarbeitet wird! Nach Presse-Berichten[2]) beträgt die Tagesproduktion in der größten deutschen Filmfabrik Agfa 5000 kg Emulsion, entspr. 15 000 qm oder 400 000 m Film.

1) Brit. Journ. 1926, S. 86.
2) W. Meidinger, Z. angew. Chemie 1926, S. 629.

FÜNFTES KAPITEL.

VON DER HALTBARKEIT DER PHOTOGRAPHISCHEN PLATTEN

handelt ein ausführlicher Artikel von Lüppo-Cramer „Über das Verfalldatum bei photographischen Platten" (Phot. Ind. 1918, S. 142), dem wir folgendes entnehmen.

„Die begrenzte Haltbarkeit des photographischen Aufnahmematerials hat begreiflicherweise schon oft zu der Forderung geführt, daß der Fabrikant das Datum der Herstellung oder das Ablaufdatum der garantierten Haltbarkeit, das sogenannte Verfalldatum auf den Packungen verzeichnen möchte. Bei einzelnen Materialien, die eine verhältnismäßig geringe Haltbarkeit besitzen, wie Autochromplatten, Films und Röntgenplatten in sogenannter Einzelpackung (d. h. jede Platte für sich gepackt in Berührung mit Papier) ist diese Anordnung schon längere Zeit in Gebrauch, und es erscheint angebracht, einmal eine öffentliche Diskussion darüber anzuregen, ob man nicht allgemein bei Platten und Papieren dafür Sorge tragen sollte, daß der Verbraucher nicht mehr ganz auf den Zufall angewiesen ist, ob er noch intakte oder durch Überlagerung bereits mehr oder weniger verdorbene Ware erhält.

Bei der vom Standpunkte des Verbrauchers mit Recht gestellten Forderung der Angabe des Verfalldatums werden einige Schwierigkeiten meist nicht genügend gewürdigt, und es ist daher angebracht, diese noch einmal kurz zu erörtern.

Da der Reifungsprozeß, durch den die photographischen Emulsionen ihre hohe Lichtempfindlichkeit erhalten, zum Teil auf einer spurenweisen Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine beruht, Bromsilber und Gelatine aber dauernd in Berührung bleiben, so setzt sich jener Vorgang auch nach Fertigstellung der Platte, wenn auch sehr langsam, doch noch weiter fort. Handelt es sich um wenig empfindliche Schichten, so äußert sich die Veränderung zunächst hauptsächlich nur in einer geringen Zunahme der Empfindlichkeit; bei hochempfindlichen Schichten, die schon das zulässige Maximum

der Reifung erfahren haben, bildet sich nach einer Reihe von Monaten, spätestens aber nach 1—2 Jahren immer Schleier aus, der nach und nach zum völligen Verderben der Emulsion führt. Der Schleier äußert sich auffällig zuerst meist nur an den Gußrändern in Form des Randschleiers, der im allgemeinen nur wenige Millimeter breit wird, in diesem Falle kaum störend wirkt, aber doch schon vielfach als unzulässig und als der Vorbote von Schlimmerem empfunden wird. Der Randschleier ist, wie S. 347 ausgeführt wird, darauf zurückzuführen, daß das in den Schichten stets vorhandene lösliche Bromsalz beim Trocknen der Platte von den Rändern, die zuerst trocken werden, fortwandert. Hier tritt daher zunächst die freiwillige Selbstreduktion der Bromsilbergelatine ein. Hand in Hand mit der Randschleierbildung, wenn auch meist in einem viel späteren Stadium störend, bildet sich der allgemeine Schleier aus. An sich ist diese Veränderung nicht zu vermeiden, sie tritt aber bei verschiedenen Platten auch ein und derselben Fabrikation nicht immer in demselben Alter der Platte auf, sie ist daher nicht ganz sicher im voraus zu berechnen. Nun ist die Platte nicht von der Außenwelt abgeschlossen. Sie steht vielfach, um Verkratzungen der Schicht zu verhindern, an den Rändern in Berührung mit den Kartonstreifen; in diesen sowie im schwarzen Packpapier und den äußeren Kartons können sich Spuren von schädlichen Substanzen befinden, auch kann die umgebende Atmosphäre Gase und Dämpfe enthalten, die nachteilig auf die so außerordentlich sensible Schicht wirken. Auch die Feuchtigkeit und Temperatur der Luft sind bekanntlich von großem Einfluß auf die Haltbarkeit photographischer Schichten.

Die voraussichtliche Haltbarkeit einer Platte ist also auch weitgehend von äußeren Verhältnissen abhängig, die der Fabrikant nicht übersehen kann, da die fertige Ware fast durchweg frisch verkauft wird, eine länger dauernde Lagerung also nur beim Händler oder beim Verbraucher stattfindet. Man sieht schon hieraus, daß eine irgendwie verbindliche Angabe über die Haltbarkeit nur mit Vorbehalt abgegeben werden kann. Da nun aber unter einigermaßen normalen Verhältnissen der Lagerung auch sehr hochempfindliche Platten sich gut ein Jahr lang praktisch unverändert zu halten pflegen, so wäre zu diskutieren, ob es nicht zweckmäßig wäre, das Verfalldatum auf ein Jahr nach Fertigstellung festzusetzen, unbekümmert darum, daß die Ware auch nach einem weiteren halben oder ganzen Jahre noch vollkommen ihren Zweck erfüllen würde. Bei hochempfindlichen orthochromatischen Schichten oder Films

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

würde man vielleicht auf die Hälfte dieser Zeiträume hinuntergehen müssen.

Es wird nun zuweilen als etwas besonders Merkwürdiges erzählt, daß sich auch hochempfindliche Platten noch nach einer Reihe von Jahren so gut verarbeitet hätten, wie frische. In solchen Fällen hat der betr. Photograph aber wohl nur selten eine einwandfreie Parallelaufnahme mit einer vergleichbaren frischen Platte gemacht, oder er arbeitete unter besonders günstigen Bedingungen. Wenn das Bild genügend oder gar reichlich exponiert wurde, so daß eine kurze Entwicklungsdauer oder ein langsam arbeitender Entwickler genügt, so braucht ein Schleier natürlich nicht aufzutreten, der bei einer Momentaufnahme und einigem Quälen im Rapidentwickler sich schon unangenehm bemerkbar gemacht haben würde. Die Nichtbeobachtung dieser eigentlich selbstverständlichen Dinge ist die Quelle mancher Differenzen zwischen den verschiedenen Instanzen vom Fabrikanten zum Verbraucher. Denn es hat sich bei Präparaten, für die schon das Verfalldatum eingeführt wurde, wie bei Films und Autochromplatten, auch schon oft gezeigt, daß der Verbraucher nicht zufrieden ist, wenn der Fabrikant eine zu kurze Gebrauchsfrist gewährleistet, wenn also die Platte, deren Verbrauchsfrist schon längst abgelaufen war, doch noch tadellos arbeitete. Man wird aber billigerweise vom Fabrikanten nur verlangen dürfen, daß er die Verbrauchsfrist nicht zu lang bemißt, und daß innerhalb dieser Frist hohe Anforderungen an die Leistungsfähigkeit gestellt werden können.

Man sollte meinen, daß sich trotz der geschilderten Schwierigkeiten doch wohl eine Besserung der bisherigen Zustände im Plattenhandel durch Angabe des Verfalldatums erzielen ließe. Der Nutzen für den Verbraucher ist so offensichtlich, daß er nicht weiter erörtert zu werden braucht. Auch für den Fabrikanten würden die unangenehmen Reklamationen aufhören, die sich auf überlagerte Ware beziehen, und für die häufig Ersatz verlangt wird, der einen um so fühlbareren Verlust bedeutet, als die verdorbenen Platten meist kleinen Formates im allgemeinen nicht wieder neu begossen werden können und daher nur einen geringen Materialwert mehr besitzen.

Größere Schwierigkeiten bietet die Angabe des Verfalldatums indessen auf kaufmännischem Gebiete. Die Platten gehen häufig durch mehrere Zwischenhändler, bis sie in die Hand des Verbrauchers gelangen. Ein jeder der Beteiligten wird beanspruchen,

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

eine nicht zu kurz bemessene Zeit bis zum Verfalldatum ausnutzen zu können, und auch der Verbraucher wird Bedenken tragen, die Platten zu kaufen, deren Verfalldatum nur noch einige wenige Monate oder noch weniger entfernt liegt. Vom Fabrikanten andererseits kann man nicht verlangen, daß er die nicht innerhalb der Garantiefrist abgesetzten Platten wieder umtauscht. Sollte die Angabe des Datums der Herstellung auf weniger Schwierigkeiten stoßen [1])?"

---

1) Über die Haltbarkeit der Trockenplatten vgl. auch E. Stenger, Phot. Ind. 1922, S. 835, 859, 878, 898, zitiert nach Fr. Wentzel, Photogr. Chem. Ind. Dresden 1926, S. 67.

Über die Haltbarkeit der Films, sowohl was die Stabilität der Zelluloidschicht als deren spezifischen Einfluß auf die Bromsilbergelatine anlangt, s. Wentzel, a. a. O. S. 112.

SECHSTES KAPITEL.

DAS LATENTE BILD.

In der Frage nach der chemischen Natur des latenten Bildes stehen sich in der Hauptsache zwei anscheinend grundsätzlich verschiedene Anschauungen gegenüber, die der Subhaloidtheorie von J. M. Eder und andern, sowie die der Silberkeim-Adsorptionstheorie, die in neuerer Zeit besonders von Lüppo-Cramer experimentell begründet wurde. Um in diesem Handbuche in einer der wichtigsten Streitfragen völlige Objektivität zu bewahren, sei im folgenden zunächst die Subhaloidtheorie in der Original-Abhandlung von J. M. Eder aus dem Jahre 1905 wiedergegeben, die alle bis dahin bekannten Tatsachen und Anschauungen ausführlich behandelt.

Über die Natur des latenten Lichtbildes.

Von Josef Maria Eder.

Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXIV. Abt. II a. Juli 1905.

Die Natur des latenten Lichtbildes auf Halogensilber, welches sich durch photographische Entwickler hervorrufen läßt, ist trotz mannigfaltiger Untersuchungen nicht sichergestellt. Die sogenannte Subhaloidtheorie wurde vor 80 Jahren zuerst aufgestellt[1]), dann wiederholt in Zweifel gezogen, und andererseits verteidigt[2]). Man nimmt an, daß das Bromsilber (AgBr) auch bei sehr kurzer Belichtung ein kleines Quantum (y) Brom verliert, so daß eine oder

1) Choiselat und Ratel nahmen 1843 die Entstehung von Silbersubjodid im latenten Daguerreschen Lichtbild an (Eders Ausf. Handb. d. Phot., II, 2. Aufl., S. 111).

2) Eders Jahrb. f. Phot., 1900, S. 80. — Insbesondere siehe: J. M. Eder, „Über die Natur des latenten Lichtbildes", Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien mathem.-naturw. Kl. Bd. 104 Abt. II a Juli 1905, S. 1159—1193. Wir folgen dieser Abhandlung in unseren Ausführungen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

nach Eder mehrere Arten von Silbersubbromid Ag_xBr_{x-y} von unbekannter atomistischer Zusammensetzung sich bilden[1]); Luther vermutete die Entstehung eines einzigen Subhaloides von Halbbromsilber (Ag_2Br) oder Halbchlorsilber (Ag_2Cl) und war der Ansicht, daß sowohl das im Lichte direkt sichtbar geschwärzte als das latente Lichtbild eine identische Bildsubstanz (Ag_2Br respektive Ag_2Cl) in kleineren oder größeren Mengen enthalten; Luther hielt die Entstehung fester Lösungen zwischen Ag_2Br und AgBr für unwahrscheinlich[2]), während nach anderen Angaben (Carey Lea, E. Baur[3]), Günther[4]) das im Lichte veränderte Chlorsilber (resp. Bromsilber) als feste Lösung von Chlorsilber und Halbchlorsilber aufgefaßt wird, welche zu festen Phasen zusammentreten und mit zunehmender Belichtung kontinuierlich stärker geschwärzte Produkte geben.

Wir wollen zunächst festhalten, daß alle diese Theorien die Entstehung irgend eines Subhaloids bei der Belichtung annehmen, wobei jedoch die Bromabspaltung im latenten Lichtbilde stets so gering ist, daß sie sich der Wägung entzieht. Im Gegensatze zu der Subhaloidtheorie wurde die Meinung geäußert, daß im latenten Lichtbilde die Reduktion des Silberhaloids bis zu metallischem Silber geführt werden kann, eine Ansicht, welche zuerst Arago[5]) geäußert und später Abegg[6]) in seiner „Silberkeimtheorie" neuerdings in Diskussion gestellt hatte.

Eine andere Theorie, die Strukturtheorie des latenten Lichtbildes, nimmt keinerlei photochemische Bromabspaltung im Bromsilbermolekül an, sondern eine molekulare Änderung[7]), z. B. Zerlegung komplexer AgBr-Molekülgruppen in einfachere[8]).

---

1) Vgl. Eders Ausf. Handb. d. Phot., III, 5. Aufl., S. 72.

2) Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd 30, S. 680.

3) Ibid, Bd. 45, S. 618.

4) Günther, Über das farbenempfindliche Chlor- und Bromsilber (Abh. d. naturh. Ges. Nürnberg, 1904, Bd. 15).

5) Vgl. Eder, Ausf. Handb. d. Phot. II, 2. Aufl., S. 111.

6) Photogr. Korr., 1899, S. 276, 332 und 403. Vgl. Schaum, Physik. Zeitschr. 1901, S. 538.

7) z. B. hielt Hardwich das latente Jodsilberkollodiumbild für molekular verändertes Jodsilber (Hardwich, Manual d. Photogr. Chemie, 6. Aufl., 1863, S. 37).

8) Diese Theorie ist in neuerer Zeit wieder stark vertreten worden von Hurter und Driffield (Phot. Journ. Jan. 1898); vgl. Eders Ausf. Handb. d. Phot., Bd. III, 5. Aufl., S. 74.

Auch A. Guntz[1]) vertritt in neuerer Zeit die Ansicht, daß das latente Lichtbild (auf Chlorsilber) eine andere physikalische AgCl-Modifikation als das normale Silberhaloid sei, aber keineswegs durch Licht chemisch gespalten werde; eine chemische Halogenabspaltung und die Bildung von Silbersubhaloid nimmt Guntz nur beim Entstehen des im Lichte direkt geschwärzten Silberhaloids an; letzteres (Silbersubchlorid, Halbchlorsilber) ist gegen Salpetersäure im Finstern (nicht aber im Lichte) beständig und wird (nach Guntz) durch Fixiermittel unter Ausscheidung metallischen Silbers und sich lösenden Silberhaloids zerlegt.

Lüppo-Cramer[2]) vertrat die Anschauung, daß das latente Lichtbild selbst aus zweierlei Bildsubstanzen, nämlich zum geringeren Teil (dem kürzer belichteten) aus einer allotropen Modifikation des AgBr bestehe, der größere (stärker belichtete) Teil des latenten Lichtbildes aber ein Silbersubbromid enthalte, also durch photochemische Halogenabspaltung entstanden sei. Später gab Lüppo-Cramer[3]) seine Hypothese jedoch als nicht genügend begründet wieder auf und schließt sich damit der Subhaloidtheorie an. Daß das im Lichte direkt geschwärzte Bromsilber ein Subhaloid sei, darüber herrscht wohl keine Meinungsdifferenz.

Hardwich sowie später Sterry (siehe oben) nahmen zweierlei chemische Bildsubstanzen im latenten Lichtbild an: ein anorganisches und ein organisches; das „anorganische" soll nach dieser Anschauung durch Thiosulfatlösung zerstört werden, das letztere nicht. Diese Theorie bildete sich Hardwich auf Grund eines von ihm schlecht durchgeführten Experimentes. Er hatte irrtümlich geglaubt, daß reine Jodsilberkollodiumschichten das latente Lichtbild beim Fixieren verlieren und daß nur auf den mit organischen Substanzen (Eiweiß usw.) vermischten Schichten nach dem Fixieren ein entwicklungsfähiges Bild hinterbleibt; deshalb

1) Revue des sciences photogr., 1905, S. 304; Phot. Wochenblatt, 1905, S. 81 und 89.

2) Phot. Korr., 1903, S. 228. — Lüppo-Cramer fand auch, daß „unreife" Bromsilber- sowie Chlorsilbergelatine nach dem primären Fixieren relativ mehr vom entwicklungsfähigen Bildüberbleibsel hinterläßt als „gereifte" Emulsion; nach Lüppo-Cramers Theorie würde die Entstehung des physikalischen Lichtbildes bei Rapidemulsionen der Entstehung des chemischen Subhaloidbildes vorauseilen (vielleicht entstehen aber doch in beiden Fällen Subhaloide von verschiedener Zusammensetzung und variablem Verhalten gegen Entwickler- und Fixierungsflüssigkeiten).

3) Phot. Korr., 1905, S. 120.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

hielt er organische Substanzen für wichtige Bestandteile dieses latenten Lichtbildes. In Wirklichkeit hinterläßt aber auch eine reine Jodsilberkollodiumschicht ein latentes, entwicklungsfähiges Lichtbild nach dem Fixieren, so daß Hardwichs Beweisführung hinfällig wird.

Sterry versucht überhaupt keinen Beweis, sondern stellt ohne weiteres die These auf, daß jene Komponente des latenten Lichtbildes auf Bromsilbergelatine, welche nach dem primären Fixieren übrigbleibt, ein Zersetzungsprodukt des Bromsilbers mit der Gelatine sei[1]), da ihm augenscheinlich ein anderer Erklärungsversuch des seltsamen Verhaltens des primär fixierten latenten Lichtbildes fehlte. Wenn man aber bedenkt, daß nicht nur Bromsilbergelatine, sondern auch Bromsilberkollodium selbst bei Gegenwart von konzentrierter Salpetersäure oder Silbernitratlösung ganz dieselben Phänomene zeigt, so wird die Existenz dieser problematischen Verbindung von Silbersubhaloid mit organischer Substanz recht fragwürdig, namentlich, wenn man das Verhalten des latenten Lichtbildes auf Bromsilberkollodium gegen chemische Agentien näher studiert. Eder nahm zur Erklärung der beobachteten Phänomene die Existenz verschiedener Silbersubhaloide an (Subhaloidtheorie).

Die Vertreter jener Theorien, welche das latente Lichtbild als photochemische Spaltungsprodukte des Bromsilbers auffassen, insbesondere die Vertreter der Subhaloidtheorie ziehen das Verhalten des latenten Lichtbildes gegen Salpetersäure sowie andrerseits gegen Fixiernatron usw. heran, welche gewissermaßen als chemische Trennungsmittel von normalem Bromsilber, dem Subbromid oder, wie man es auch nennt, Photobromid des Silbers, voneinander sowie andrerseits zur Trennung beider von metallischem Silber dienen.

Während das Verhalten des synthetisch dargestellten Silbersubbromids und -subchlorids von Guntz, Carey Lea, Günther, Baur u. a.[2]) gegen Salpetersäure genau festgelegt ist, finden sich über das Verhalten des latenten Lichtbildes (also des bei geringer Lichtzufuhr photochemisch entstandenen hypothetischen Silbersubbromids) in der dem normalen Bromsilber nächsten Übergangsform gegen die Salpetersäure oder aufeinanderfolgende Behandlung mit

1) Auch Silbernitrat, gemischt mit Gelatine, gibt ein Lichtbild, das nach dem primären Fixieren sich physikalisch entwickeln läßt (Sterry, Eders Jahrb. f. Phot., 1899, S. 290).

2) Vgl. die Literatur hierüber in Eders Jahrb. f. Phot., 1900—1920.

Thiosulfat und Salpetersäure widersprechende Angaben, z. B. von Davanne, Lüppo-Cramer, Precht und Englisch u. a. Bald wird behauptet, das latente Bromsilberbild werde von konzentrierter Salpetersäure zerstört, bald sagt man das Gegenteil. Davanne und Lüppo-Cramer[1]) geben an, daß das latente Lichtbild durch sukzessives Behandeln mit Thiosulfat und Salpetersäure vernichtet werde; Precht und Englisch behaupteten das Gegenteil[2]).

Der Grund dieser Widersprüche liegt, wie Eder a. a. O. zeigte, darin, daß bei den bisherigen Versuchen die für derartige komplizierte photochemische Reaktionen unerläßlichen Messungen über die zur Wirkung gelangenden Lichtmengen nicht genügend berücksichtigt wurden; ferner scheint das im Lichte geschwärzte Silbersubhaloid eine Bildsubstanz von anderer Zusammensetzung zu sein als das unsichtbare (latente) entwicklungsfähige Lichtbild, wie es überhaupt mehrere Arten von Silbersubhaloiden zu geben scheint, wie dies auch Lüppo-Cramer[3]) annimmt.

Bei früheren Versuchen hatte Eder gefunden, daß es gewisse Arten von latenten Lichtbildern auf Bromsilberkollodium gibt, welche auf AgBr bei Gegenwart von Silbernitrat und viel Salpetersäure im Licht entstehen und beständiger gegen Salpetersäure sind als metallisches Silber[4]). Ein wichtiges Experiment in dieser Richtung publizierte Eder im Jahre 1899 (Phot. Korresp., 1899, S. 277) und schuf dadurch eine mächtige Stütze für die damals von mehreren Seiten angegriffene Silbersubbromidtheorie. Lüppo-Cramer bestätigte diese Angaben für silbernitrathaltiges Bromsilber[5]), gab aber an, daß das latente Lichtbild auf reinem Bromsilberkollodion durch reine Salpetersäure zerstört werde[6]); als er aber Bromsilberkollodium bei Gegenwart konzentrierter Salpetersäure belichtete, erhielt er ein entwicklungsfähiges Lichtbild, also konnte diese Säure das Entstehen des latenten Bildes nicht gänzlich hemmen[7]). Trotz dieser und zahlreicher

1) Phot. Korr., 1901, S. 357.

2) Zeitschr. f. wissenschaftl. Phot., 1904, S. 413 und 415.

3) Phot. Korr., 1901, S. 355; 1903, S. 275. — Lüppo-Cramer, Wissenschaftl. Arbeiten. Halle a. S., 1902. S. 49.

4) Eder, Phot. Korr., 1899, S. 463 und 650.

5) Phot. Korr., 1901, S. 162.

6) Dies gilt nur für relativ kurz belichtetes (nicht aber für reichlicher belichtetes) Bromsilber (Eder).

7) Lüppo-Cramer, Phot. Korr., 1901, S. 155 und 162.

anderer Angaben gibt die Fachliteratur keine klaren Aufschlüsse über das Verhalten des verschieden stark belichteten reinen oder silbernitrathaltigen Bromsilbers gegen chemische Agentien und darauffolgende photographische Entwicklung der Lichtbilder. Eder zeigte, daß gerade in dem strittigen Falle die Bildsubstanz des latenten Lichtbildes im Verhalten gegen Agenzien, wie Thiosulfat und Salpetersäure, in besonders hohem Grade von der zugeführten Lichtmenge beeinflußt wird. Werden die Versuche mit Berücksichtigung dieser Faktoren durchgeführt, so verschwinden zahlreiche bisher bestehende Widersprüche und die Silbersubhaloidtheorie erhält gleichzeitig eine mächtige Stütze.

Verhalten des normalen latenten Lichtbildes auf BrAg gegen Salpetersäure (nach Eder).

Verläßliche photometrische Messungen über den Zusammenhang der Stärke der Belichtung mit dem Verhalten des entstehenden latenten Bromsilberbildes gegen Salpetersäure fehlen. Zur Untersuchung dieser Verhältnisse stellte Eder zunächst eine mit bekannter Lichtmenge progressiv belichtete Bromsilberkollodiumplatte her, wozu ihm ein Skalenphotometer[1]) und eine bei konstantem Gasdruck brennende Auersche Gasglühlichtlampe diente, deren optische Helligkeit = 66 Hefnereinheiten war und welche für Bromsilber die chemische Wirksamkeit = 160 Hefnereinheiten besaß[2]). Die Belichtung der zumeist ziemlich wenig empfindlichen Bromsilberkollodiumplatten erfolgte in einem Abstande von 40 bis 50 cm bei einer Belichtungszeit von 1 bis 5 Minuten, wobei sich die wirkende Lichtmenge leicht bestimmen läßt, welche bei seinen Versuchen 6 bis 162 000 Sekunden-Meter-Hefnereinheiten (S. M. H.) betrug. Bei anderen Versuchen steigerte Eder die Lichtmenge durch Verwendung von z. B. 1/2 bis 1 m brennendes Magnesiumband auf 1/4 bis 1 000 000 S. M. H., um weiter ins Gebiet der Solarisation vorzudringen.

Es wurden ferner verschiedene Bromsilberkollodiumschichten teils mit, teils ohne Silbernitratüberschuß hergestellt und nach

1) Eder benutzte das Skalenphotometer von Chapman-Jones (vgl. Eders Ausf. Handb. d. Phot., III. Bd., 5. Aufl., S. 811). Die Gradation dieser Chapman-Jones-Skala ist derartig, daß die Undurchsichtigkeit eines Feldes zum benachbarten im Verhältnis von 1 zu 1.5 steigt.

2) Vgl. Eder, Phot. Korr., 1902, S. 645.

dem Belichten bestens gewaschen[1]), wonach (im nassen Zustande) der Schwellenwert bei normaler Belichtung und normal chemischer[2]) oder physikalischer Entwicklung (mit Eisenvitriol und Silbernitrat in der im nächsten Abschnitt angegebenen Weise) ermittelt wurde. Auch wurde nicht nur selbsterzeugte, sondern auch käufliche Bromsilberkollodiumemulsion von E. Albert in München benützt.

Der Schwellenwert variierte je nach dem „Reifungsstadium" des Bromsilbers in der bekannten Weise bei reinem, nicht sensibilisierten Bromsilber von 20 bis 1000 Sekunden-Meter-Hefnereinheiten (S. M. H.), Imprägnieren der Bromsilberkollodiumschicht mit Silbernitratlösung steigerte die Empfindlichkeit der Bromsilberkollodiumplatte je nach dem Reifungsgrade der Emulsion um das vier- bis zwölffache. Übersichtlich gestalten sich die Ergebnisse der photometrisch-sensitometrischen Untersuchungen, wenn man die wirkenden, mehr oder weniger großen Lichtmengen als Vielfache des Schwellenwertes jeder Bromsilberart ausdrückt. Man findet dann, daß die mehr oder weniger gereifte Bromsilberkollodiumemulsion bei physikalischer Entwicklung der Lichtbilder (Silbernitrat+Eisenvitriol bei Bromsilberkollodium), namentlich wenn das Bromsilber mit Silbernitrat vor der Belichtung imprägniert war, nur ungefähr $^1/_2$ bis $^1/_5$ jener Lichtmenge erfordert, welche für die chemische Entwicklung (Glyzin-Pottasche) nötig ist; auf diese Art kann man die zerstörende Wirkung chemischer Agentien auf das latente Lichtbild mit dem Belichtungsgrad photometrisch in Zusammenhang bringen und übersichtlich formulieren.

Einfluss der Salpetersäure auf das latente Bromsilberkollodiumbild. (Eder)

Zum Studium des Einflusses der Salpetersäure auf das latente Bromsilberbild übergoß Eder Glasplatten mit gewaschenem Bromsilberkollodium, wusch die Schicht nach dem Erstarren bestens mit destilliertem Wasser, belichtete die nasse Schicht hinter dem

---

[1]) Es kamen sogenannte gewaschene Kollodiumemulsionen zur Verwendung. Sie enthielten pro 100 cm³ durchschnittlich 3 . 978 g Bromsilber. Nach dem Aufgießen auf Glasplatten und Abfließenlassen des Überschusses verblieben zirka 0,065 g Bromsilber auf 100 cm² Glasfläche, wobei die erstarrten und mit Wasser gewaschenen Bromsilberkollodiumschichten zirka 0,0266 mm dick waren; nach dem völligen Trocknen durchschnittlich 0,0106 mm Dicke.

2) Eder benützte Glyzin-Pottascheentwickler (siehe Eder, Rezepte und Tabellen für Phot. und Reproduktionsverfahren. 6. Aufl., 1905).

Skalenphotometer, tauchte die Platte dann in Salpetersäure verschiedener Konzentration, wusch und entwickelte bei einer Versuchsreihe mit chemischem Entwickler, bei anderen Versuchen entwickelte er mit physikalischen Entwicklern, welche aber in der Regel nicht so klare Platten geben wie erstere.

Es ergab sich, daß konzentrierte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 bei 15° C das latente Lichtbild auf Bromsilberkollodium nur in den schwächer belichteten Teilen binnen 5 bis 6 Minuten zerstört, und zwar bis zirka zum 15- bis 20fachen des Schwellenwertes des normalen Lichtbildes; nach 10 Minuten langer Einwirkung vernichtet die konzentrierte Salpetersäure auch stärker belichtete latente Lichtbildstellen bis zirka zum 20- bis 40fachen Schwellenwert und darüber; noch stärker belichtete Bildstellen halten aber der Salpetersäure noch länger stand, so daß sie sich immer noch, wenn auch schwach entwickeln lassen [1]).

Sehr starke Überbelichtung führt zu sichtlicher direkter Schwärzung des Bromsilbers, jedoch wird diese Färbung selbst durch konzentrierte Salpetersäure (1,40) bei 14 bis 15° C nicht zerstört [2]), während metallisches Silber in wenigen Augenblicken aufgelöst wird. Ungefähr in denselben Belichtungsstadien (aber nicht in unmittelbarer Abhängigkeit von der direkten Schwärzung des Bromsilberkollodiums) treten Solarisationserscheinungen auf (siehe weiter unten).

Ähnlich, aber langsamer wirkt Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30. Auch Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 kann als Trennungsmittel von Silbersubbromid und metallischem Silber benützt werden, wenigstens eliminiert Guntz aus seinen synthetisch dargestellten Silbersubhaloiden mittels solcher Säure das metallische Silber. Das latente Lichtbild wird von solchen Säuren nur teilweise angegriffen, etwa in 10 Minuten (Temperatur 14° C) bis zum zwei- bis zehnfachen Schwellenwert, mitunter nach mehr [3]).

1) Bei manchem Bromsilberkollodium wirkt die Salpetersäure mehr oder weniger stark, so daß obige Zahlen nur als annähernd zutreffende Zahlen gelten können.

2) Es entspricht also den Anforderungen, welche man an das Silbersubbromid stellen darf.

3) Reine Bromsilberkollodien erhalten auch bei völligem Lichtausschluß häufig durch Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) die Tendenz, beim physikalischen Entwickeln stark zu schleiern, während stärker konzentrierte Salpetersäure diese Eigenschaft nicht besitzt. — Eder konnte somit die von Lüppo-Cramer (Phot. Korr., 1901, S. 159; 1903, S. 671) für Bromsilbergelatine zuerst gemachte Angabe, daß

Die Schwärzungskurven (Abb. 33) zeigen die mehr oder weniger durchgreifende partielle Zerstörung kurz belichteter Bromsilberschichten, eventuell die Beständigkeit des länger belichteten latenten Bromsilberkollodiumbildes gegen Salpetersäure.

Man darf somit das latente Bromsilberbild weder kurzweg als „zerstörbar“ noch als „unzerstörbar“ durch Salpetersäure erklären; vielmehr wird das schwach belichtete latente Lichtbild auf reinem Bromsilber durch Salpetersäure binnen weniger Minuten zerstört, nicht aber das reichlicher belichtete, welches nicht zerstört, sondern nur geschwächt wird. Die in unmittelbarer Berührung mit Sal-

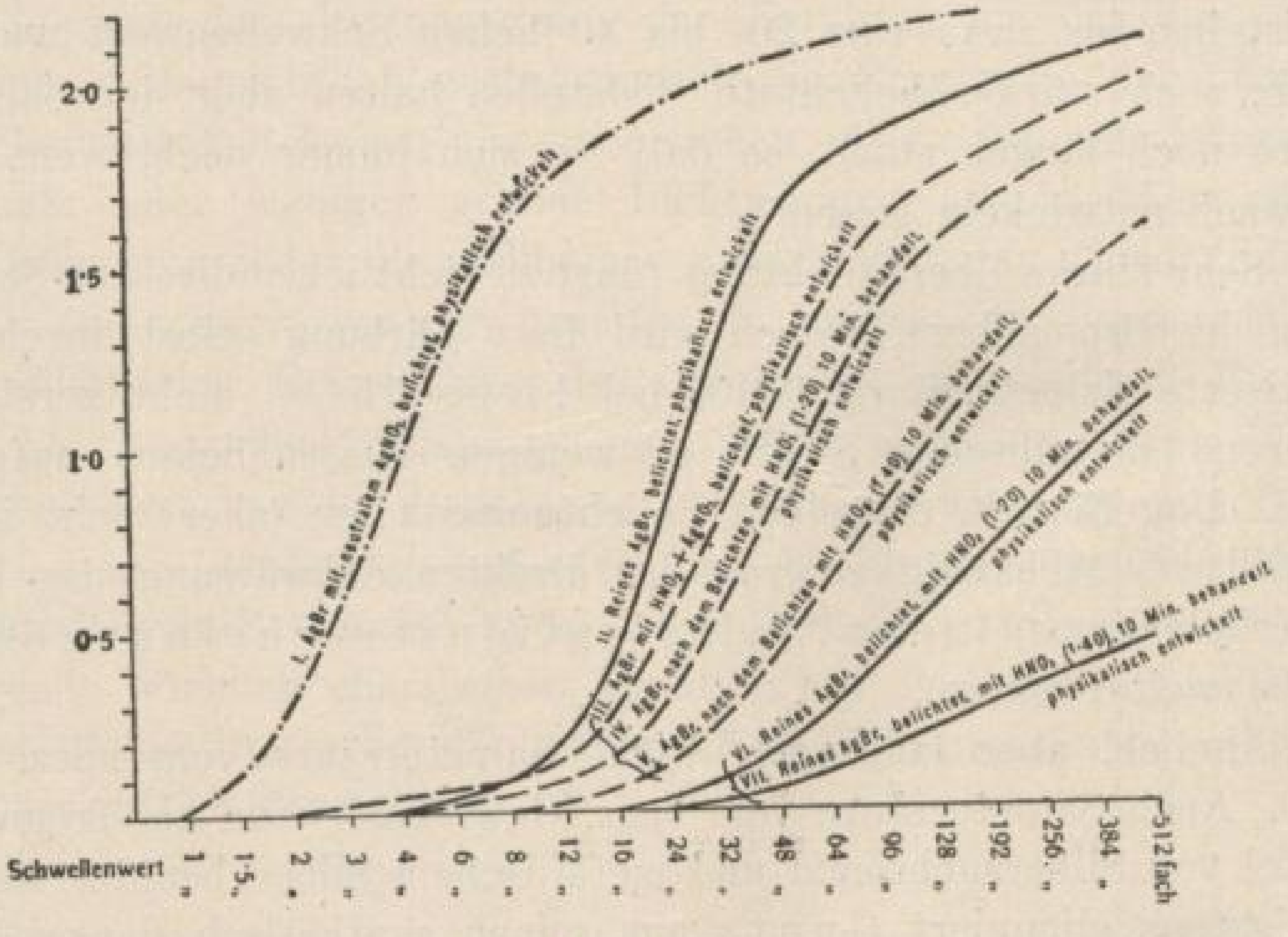


Abb. 33.

petersäure oder silbernitrathaltiger Salpetersäure entstandene Substanz des latenten Lichtbildes ist aber wesentlich säurefester als die auf reinem Bromsilber entstandene Bildsubstanz und beide besitzen vielleicht verschiedene chemische Konstitution, obwohl die sich beim gewöhnlichen photographischen Entwicklungsprozeß gegen die Entwicklungsflüssigkeit gleichartig verhalten. Darüber geben folgende Versuche Aufschluß.

Salpetersäure auch beim Lichtausschluß eine Art entwicklungsfähigen Eindruck hervorbringen könne, auch für Kollodiumplatten bestätigen, wenn auch keine unserer Theorien über die Natur entwicklungsfähiger Bildsubstanz auf Bromsilber diese Erscheinung zu erklären vermag.

Belichtung des Bromsilberkollodiums hinter silbernitrathaltiger Salpetersäure vom spez. Gew. 1.30. (Eder.)

Belichtet man AgBr-Kollodium hinter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30, in welcher man 5 % Silbernitrat aufgelöst hatte, so entsteht ein latentes Lichtbild; die Salpetersäure wirkt verzögernd, das Silbernitrat beschleunigend auf das Entstehen des latenten Bildes und so kann man mit physikalischen Entwicklern ein Bild entwickeln nach ungefähr derselben Belichtung wie bei reinen Bromsilberkollodiumplatten; nach dem Aufhören der Lichtwirkung greift die stark saure Silberlösung wohl allmählich das latente Lichtbild an und der Prozeß wird dann in geringem Grade rückläufig. Immerhin hält das hinter silbernitrathaltiger Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30 entstandene latente Lichtbild der nachträglichen Behandlung mit dieser Säure ziemlich gut stand; es hält viel besser stand als das latente Lichtbild auf reinem, bei Gegenwart von reinem Wasser belichtetem Bromsilberkollodium. Auch gegen Salpetersäure vom spez. Gew. 1,40 und 1,20 ist jenes latente Bromsilberlichtbild beständiger als das auf reinem Bromsilberkollodium entstandene latente Bild. Somit ist es möglich, daß das latente Lichtbild in diesen Fällen in seiner chemischen Zusammensetzung schwankt.

Bei den oben von Eder beschriebenen Versuchen wurde der nach Behandlung mit Salpetersäure übrig bleibende Rest des latenten Bildes meistens physikalisch entwickelt. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß auch die chemische Entwicklung mit alkalischer Hydrochinon- oder Glyzinlösung ungefähr dasselbe Resultat gibt, also das latente Bildüberbleibsel sich sowohl gegenüber der einen als der anderen Entwicklerart ungefähr in demselben Ausmaß nachweisen läßt, jedoch ist der Schwellenwert und der Verlauf der Schwärzungskurve ein anderer (Abb. 34).

Empfindlichere (besser gereifte) Bromsilberkollodien geben Schwärzungskurven von ähnlichem Typus, welche jedoch weiter nach links im Diagramm Abb. 33 verschoben sind.

Verschiedene Dauer des Entwickelns, Änderung der Temperatur, Konzentration des Entwicklers usw. ändert die Kurven und Schwellenwerte in mannigfaltiger Weise, aber der Gesamttypus ist derselbe wie in Abb. 33 und 34.

Aus diesen Versuchen folgert Eder, daß es verschiedene Arten von Silbersubbromid im latenten Lichtbilde zu geben scheint, welche gegen physikalische und chemische Entwickler sich ähnlich verhalten,

während sie sich gegen Salpetersäure verschiedener Konzentration sehr verschieden verhalten und deutlich differente Beständigkeit äußern. Ohne Zweifel ist aber die Bildsubstanz des einigermaßen reichlich belichteten, latenten, entwicklungsfähigen Bromsilberbildes, auch in seinen unbeständigeren Formen, gegen Salpetersäure weit widerstandsfähiger als metallisches Silber.

Eine Ausnahme machen davon die ganz kurz belichteten und nicht viel über dem Schwellenwert liegenden latenten Bromsilberbilder; sie sind durch Salpetersäure leicht zerstörbar. Vielleicht ist

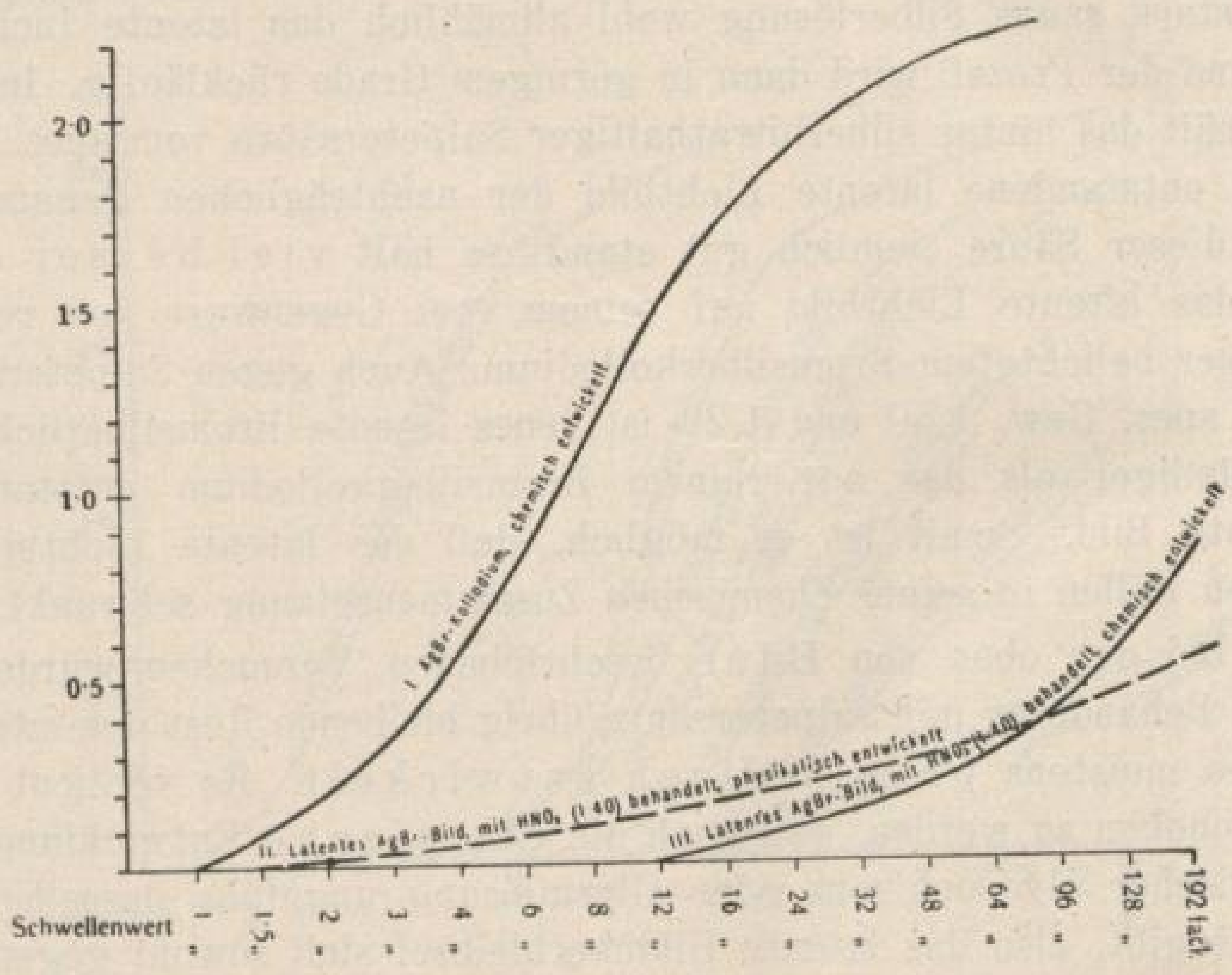


Abb 34

diese Art des Silbersubbromids jene Komponente des entwicklungsfähigen Lichtbildes auf Bromsilber, welches beim Hervorrufen unterexponierter photographischer Negative merklich verflachte, abnorme Schwärzungskurven in der Periode der sehr kurzen Belichtung gibt [1]), während die normalen, regelmäßig ansteigenden Schwärzungskurven in der Periode der „korrekten Belichtung und Entwicklung" vielleicht dem zweiten (etwas stärker zersetzten) Subbromid angehören, welches letztere aber seinerseits wieder variabel zusammen-

1) Vgl. Eder, System der Sensitometrie photographischer Platten (diese Sitzungsber., 1899, Bd. 108, Abt. II a, S. 1408; 1900, Bd. 109, Abt. II a, S. 1103; 1901, Bd. 110, S. 1104).

gesetzt sein dürfte, je nachdem es unter Wasser, Silbernitrat oder Salpetersäure entstanden ist.

Verhalten des stark überlichteten, solarisierten Bromsilbers gegen Salpetersäure. (Eder.)

Es ist aus den Versuchen von Sterry[1]), Lüppo-Cramer[2]), Schaum[3]), Eder[4]) u. a. bekannt, daß manche Reagentien, insbesondere Oxydationsmittel das solarisierte Bromsilberbild zerstören und das normale, sich entwickelnde Bild zurücklassen, ferner bei geringer Einwirkung mindestens die Solarisationsgrenze verschieben[5]). Verläßliche photometrische Versuche mit Bromsilberkollodium liegen nicht vor. Deshalb belichtete Eder (a. a. O.) derartige Bromsilberschichten im Skalenphotometer mit gewogenen Mengen von Magnesium (½ bis 1 g im Abstande von 10 bis 50 cm) und konnte die wirkende Lichtmenge berechnen, da er die chemische Aktivität des brennenden Magnesiums bereits ermittelt hatte[6]).

Eders Bromsilberkollodiumplatten, welche keine hohe Lichtempfindlichkeit besaßen, verhielten sich (nach dem Waschen mit Wasser, noch feucht belichtet) gegen steigende Belichtung und chemische Entwicklung folgendermaßen: (Siehe folgende Tabelle)

Es tritt die Solarisation von reinem Bromsilberkollodium mit chemischer Entwicklung annähernd mit dem Beginne der sichtbaren Schwärzung des Bromsilbers ein; auch mit physikalischer Entwicklung tritt Solarisation ein, aber die Solarisation bleibt dann meistens hinter der direkten Schwärzung zurück.

Salpetersäure vom spez. Gew. 1,30 bis 1,40 zerstört — bei 15° bis 16° C — das Solarisationsbild auf reinem Bromsilberkollo-

---

1) Sterry, Eders Jahrb. f. Phot., 1899, S. 305.

2) Phot. Korr., 1901, S. 351. — Lüppo-Cramer, Wissenschaftl. Arbeiten. Halle a. S. 1902, S. 39.

3) Eders Jahrb. für Phot., 1903, S. 23 und 119; 1904, S. 425.

4) Eder, Phot. Korr., 1902, S. 645; auch Eders Ausf. Handb. d. Phot., 5. Aufl., Bd III, S. 829. Eder hat insbesondere die Reaktion der Chromsäure auf verschiedene stark belichtete Bromsilbergelatine untersucht und a. a. O. beschrieben.

5) Für Bromsilbergelatine hatte Eder solche photometrische Studien im Solarisationsgebiete des Bromsilbers veröffentlicht (siehe: Phot. Korr., 1902, S. 645; ferner Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Halle a. S.; Eders Jahrb. für Phot., 1903, S. 20.

6) Vgl. Eder, Sitzungsbericht d. Akad. d. Wissensch., Wien, Abt. II. a, Bd. 102, April 1903.

	Belichtung S. M. H.	Schwellenwert als Einheit gesetzt
Erster Anfang des latenten, normalen Lichtbildes (Schwellenwert)	160	1
Kräftiger Mittelton des normalen Negativs .	2400	15
Beginn der direkten photographischen Schwärzung	16000— 80000	100— 500
Beginn der Solarisation an der Grenze der neutralen Zone	16000— 80000	100—500
Sehr starke Solarisation	320000—480000 (und darüber)	2000—3000

dium schon nach ungefähr 5 Minuten, so daß die Bromsilberschicht dann beim Entwickeln ein mehr oder weniger dünnes, normales Negativ gibt. Verdünntere Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) wirkt ähnlich, nur langsamer.

Setzt man den Schwellenwert des latenten, normalen Lichtbildes auf Bromsilberkollodium = 1 und tritt der Beginn der Solarisation mit chemischer Entwicklung ein beim 300fachen Schwellenwert, so zerstört Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) das normale latente Lichtbild in 5 Minuten bis zum zwei- bis vierfachen Schwellenwert; das Solarisationsbild wird nach 3 bis 5 Minuten langer Einwirkung nur partiell zerstört, bei 15 Minuten langer Einwirkung aber ziemlich durchgreifend (viel mehr als das normale Lichtbild) verändert, so daß die Schicht nachher sich fast gänzlich als normales Negativ chemisch oder physikalisch entwickeln läßt. Konzentrierte Salpetersäure bewirkt diesen Prozeß noch rascher und durchgreifender[1]).

1) Konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) zerstört auf reinem, mit Wasser befeuchtetem und belichtetem Bromsilberkollodium nach 5 bis 6 Minuten langer Einwirkung das solarisierte Bild sogar nach ungefähr 500- bis 3000 facher Überbelichtung und läßt (mit chemischer Entwicklung) ein normal sich entwickelndes negatives Bild zurück; das schwach belichtete normale Lichtbild wird von konzentrierter Salpetersäure bis zur 20- bis 100 fachen Lichtwirkung des Schwellenwertes zerstört, das stärker belichtete, normal latente Lichtbild leistet der Salpetersäure Widerstand. Physikalische Entwicklung verhält sich ungefähr (aber nicht genau) ebenso; es lassen sich aber nach der Behandlung mit Salpetersäure normale Lichtbildreste von der zirka 15 fachen Belichtung über den Schwellenwert nachweisen; auch mit diesem Reagens erweist sich das solarisierte Bild als zerstört, jedoch nicht immer komplett, sondern es treten hier und da Reste von Zwittergebilden (halb negativ, halb positiv) auf.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Man ersieht aus Abb. 35, wie mit zunehmender Belichtung das latente Bromsilberkollodiumbild bei der chemischen Entwicklung zur normalen Dichte ansteigt, dann tritt Solarisation und Verminderung der Dichte des Bildes beim Entwickeln ein (Kurve I); physikalische Entwicklung verhält sich ähnlich, aber wirkt weniger deutlich. II ist die Schwärzungskurve der durch direkte Lichtwirkung bewirkten unmittelbaren sichtbaren Schwärzung des Bromsilbers. III Schwärzungskurve nach Behandlung des überbelichteten Bromsilberbildes mit Salpetersäure und nachfolgender chemischer Entwicklung; IV dasselbe mit physikalischer Entwicklung.

Diese Versuche erbringen gleichzeitig den Beweis, daß die sichtbare Schwärzung des Bromsilbers nicht im ursächlichen Zusammenhange mit der Entstehung der Substanz des solarisierten

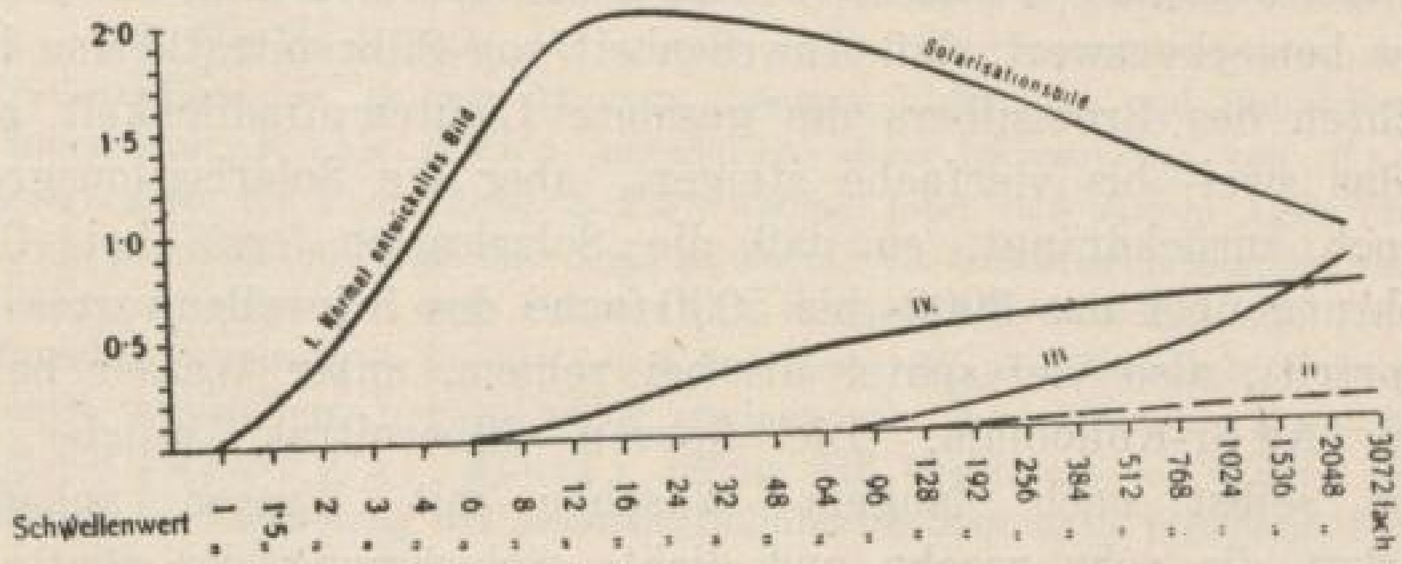


Abb. 35.

Bildes zu bringen ist. In einzelnen Fällen scheinen beide Prozesse parallel zu laufen; bei silbernitrathaltigem Bromsilber tritt aber bei progressiver Belichtung sichtbare Schwärzung längst ein, bevor ein Solarisationsbild entsteht. Bei reinem Bromsilberkollodium (unter Wasser) kann man das Solarisationsbild mit Salpetersäure leicht zerstören, während das sichtbare, geschwärzte Produkt dieser Säure hartnäckig Widerstand leistet[1]).

Die Salpetersäure wirkt also auf verschieden stark belichtetes Bromsilberkollodium in variabler Weise, und zwar:

1. Das normale, kurz belichtete, latente Bild auf reinem Bromsilberkollodium wird von Salpetersäure zerstört;

2. das stärker belichtete normale Bild (Negativ) wird nicht zerstört, sondern nur geschwächt;

---

1) Dasselbe fand Lüppo-Cramer, Phot. Korr., 1902, S 694.

3. das solarisierte latente (positive) Lichtbild wird von verdünnter Salpetersäure mäßig, von konzentrierter Salpetersäure in großem Ausmaß zerstört, so daß es sich im Entwickler dann nicht mehr als solarisiertes (positives), sondern als schwaches Negativ entwickelt, dessen Dichte von der Insolation, der Dicke der sensiblen Schicht und der Art des Entwickelns abhängig ist. Wahrscheinlich handelt es sich hier um das Übereinanderlagern von zwei substanziell verschiedenen Lichtbildern[1]).

Bei silbernitrathaltigem Bromsilberkollodium (zehnprozentige Silbernitratlösung) stellt sich die Solarisation viel schwieriger ein, was Eder in Übereinstimmung mit Lüppo-Cramer[2]) und anderen Angaben bei vielen Versuchen konstatierte; sie erscheint z. B. erst bei 3000- bis 5000facher Überbelichtung und tritt auch dann viel weniger deutlich hervor als bei reinem Bromsilberkollodium. Es ist bemerkenswert, daß Anwesenheit von Silbernitratlösung beim Belichten des Bromsilbers die gesamte Lichtempfindlichkeit z. B. um das zwei- bis vierfache steigert, aber die Solarisationsgrenze dennoch zurückdrängt, so daß die Solarisation erst bei Überbelichtung über das 3000- bis 5000fache des Schwellenwertes klar hervortritt, also viel später als bei reinem, unter Wasser belichtetem Ag Br-Kollodium. Die Spuren Silbernitrat, welche dem Br Ag selbst nach langem Waschen mit Wasser anhaften, bewirken die sehr rasche und dichte Schwärzung der Platte im chemischen Entwickler, so daß die Solarisation darunter stark verdeckt wird, kurz andauernde Behandlung mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) zwischen der Belichtung und Entwicklung verändert die Platte derart, daß die Solarisation nunmehr schon bei zirka 1000facher Überbelichtung über dem Schwellenwert deutlich zutage tritt. Das Solarisationsbild hält aber der Salpetersäure (namentlich stärkerer Säure) nicht dauernd stand, sondern wird mit der Zeit zerstört, so daß dann schließlich im physikalischen sowie im chemischen Entwickler ganz klare, reine Negative zum Vorschein kommen[3]).

1) Englisch hatte auf Grund anderer Versuche dieselbe Ansicht gewonnen.

2) Phot. Korr. 1904, S. 65. (Ähnlich wie Silbernitrat wirkt Kaliumnitrit.)

3) Daß die Solarisationsgrenze beim Entwickeln der überbelichteten Bromsilberplatte durch sogenannte verzögerte Entwicklung (z. B. alkalischer Pyrrogallolentwickler mit sehr viel Bromkalium; Entwickler mit sehr geringem Alkaligehalt usw.) weit zurückgedrängt werden kann, setze ich als bekannt voraus (siehe Eders Ausf. Handb. d. Phot., Bd. III, 5. Aufl.; Jahrb. für Phot., 1903, S. 20).

Trennung eines Restes des latenten Lichtbildes vom normalen Bromsilber durch Thiosulfat. — Eigenschaften des latenten, primär fixierten Lichtbildes. (Eder.)

Erzeugt man durch kurze Belichtung auf Jod-, Brom- oder Chlorsilberschichten ein latentes, unsichtbares, entwicklungsfähiges Lichtbild, fixiert dann mit Natriumthiosulfat, so wird die Bromsilberschichte völlig aufgelöst, die Platte wird ganz blank; es ist keine Bildspur sichtbar, aber physikalische photographische Entwickler vermögen das Lichtbild wieder hervorzurufen[1]). Es wird in diesem Falle also das latente Bild zuerst fixiert („latentes, primär fixiertes Lichtbild") und dann erst entwickelt[2]).

---

1) Diese Beobachtung ist sehr alt und war bereits für Kollodiumplatten von Young (1858), Davanne und Bayard (1859) u. a. gemacht worden (vgl. Eder, Ausf. Handb. d. Phot., II., 2. Aufl., S. 43). Für Bromsilbergelatine wurden die Erscheinungen des primär fixierten, latenten Lichtbildes auf Bromsilbergelatine zuerst von Kogelmann untersucht, dann insbesondere von Sterry (Eders Jahrb. für Phot., 1899, S. 289), welcher fand, daß sowohl AgBr für sich allein, als gemischt mit AgJ und AgCl in Form von Gelatineemulsion ein latentes Bild liefert, welches nach dem Fixieren mit Fixiernatron, Waschen und Trocknen bei Tageslicht permanent ist und doch jederzeit mit physikalischen Entwicklern entwickelt werden kann (später näher studiert von Neuhauß, Haschek, Lüppo-Cramer u. a.). Sterry zeigte, daß Gegenwart von Wasser bei der Belichtung die Entstehung des latenten Bildüberbleibsels nach primärem Fixieren fördert; ferner, daß die Solarisationserscheinungen bei sehr stark überexponierten Platten auch nach dem primären Fixieren auftreten, desgleichen Negative zweiter Ordnung bei sehr starker Überbelichtung erscheinen, während Kogelmann und Lüppo-Cramer dies nicht fanden. Sterry verfolgte diese Vorgänge bei Gelatineplatten photometrisch an der Hand von Schwärzungskurven und glaubte annehmen zu sollen, daß das normale Lichtbild auf Bromsilber unorganischer Natur sei, dagegen das nach dem Fixieren verbleibende Bildüberbleibsel irgend welche organische Substanzen als Zersetzungsprodukte der Bromsilbergelatine enthalte. Er teilt auch mit, daß Bromwasser das latente Lichtbild auf Bromsilbergelatine zerstört, und zwar auch nach dem primären Fixieren, wenn auch in letzterem Falle langsamer.

2) Der Versuch gelingt in folgender Form so sicher, daß er leicht als Vorlesungsversuch dienen kann, wenn man z. B. eine frisch gegossene Bromsilberkollodiumplatte (z. B. käufliche Albertsche Emulsion) oder eine nasse Jodsilberkollodiumbadeplatte (wie sie Reproduktionsphotographen verwenden) in die Kamera mit einem lichtstarken Objektive (z. B. mit der Blende = f : 6) bei diffusem Tageslicht auf eine grobe Druckschrift belichtet (z. B. 5 Minuten lang), das latente Lichtbild primär fixiert und dann erst mit Silbernitrat und Eisenvitriol entwickelt; es entwickeln sich die dem Fixierbade widerstehenden Bildüberbleibsel zu sehr deutlichen Negativen. Über die wahrscheinliche chemische Natur dieser Bildüberbleibsel soll weiter unten gesprochen werden.

Als physikalische Entwickler für diese Versuche können alle Gemische schwach reduzierender Substanzen mit Silbernitrat dienen, welche langsam metallisches Silber im Entstehungszustand ausscheiden und dann (analog den Kristallisationserscheinungen aus übersättigten Lösungen) das Silberpulver in äußerst kleinen Partikelchen dort ablagern, wo belichtetes Jod-, Brom- oder Chlorsilber oder metallisches Silber oder Photobromid usw. des Silbers, eventuell Platinmoor, Quecksilberverbindungen usw. sich befinden; alle die verschiedensten Niederschläge oder Partikelchen oder mechanisch veränderten Flächen können als „Keime" für den Silberniederschlag dienen, so daß die „physikalische Entwicklung" unmittelbar nichts über die chemische Natur des „Keimes" aussagt.

Beim physikalischen Entwickeln des latenten, primär fixierten Bildes auf Bromsilberkollodium können Gemische von Eisenvitriol+Silbernitratlösung, ferner Metol+Zitronensäure+Silbernitrat oder Hydrochinon+Zitronensäure+Silbernitrat usw. dienen, jedoch ist die Empfindlichkeit dieser Entwicklerreaktion je nach der Natur des Reaktionsgemisches verschieden.

In Abb. 36 sind dargestellt:

1. Schwärzungskurve des normalen latenten Lichtbildes auf reinem (mit überschüssigem löslichen Bromid erzeugten und gewaschenen) Bromsilberkollodium mit pysikalischer Entwicklung.

2. Primär mit Thiosulfat fixiertes und dann physikalisch entwickeltes Lichtbild.

3. Primär fixiertes Lichtbild, gewaschen, mit Salpetersäure behandelt, dann physikalisch entwickelt.

Die geringsten Spuren des latenten, primär fixierten Bromsilberkollodiumbildes konnte Eder nachweisen, wenn er die Kollodiumplatte in eine zehnprozentige Silbernitratlösung während zirka einer halben Minute tauchte, dann herausnahm und mit Eisenvitriollösung[1]) sofort übergoß, in der Art und Weise, wie Reproduktionsphotographen ihre nassen Kollodiumplatten entwickeln. Dabei muß man Sorge tragen, daß fast alle Silberlösung mit der Eisenvitriollösung auf der Platte bleibt. Nach längstens einigen Minuten entwickelt

1) Als Entwickler diente folgende Lösung: 4 g Eisenvitriol, 3 cm³ Essigsäure, 3 cm³ Alkohol und 200 cm³ Wasser. Dieser Entwickler ist absichtlich doppelt so stark verdünnt als der gewöhnliche photographische Eisenentwickler, weil er dann regelmäßiger wirkt, was bei diesen Versuchen wichtig für das Gelingen ist. Alter an der Luft etwas gelb gewordener Eisenvitriolentwickler wirkt besser als frischer (Eder).

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

sich auf der anfänglich glasklaren Platte ein deutliches Negativ, ein Beweis, daß das Thiosulfat das unsichtbare latente Lichtbild nicht beseitigt hat, sondern einen materiellen Bildrest hinterließ, welcher durch naszentes Silber deutlich sichtbar hervorgerufen wird.

Das Bromsilberkollodium wurde also bei Eders Versuchen auf Glasplatten gegossen, nach dem Erstarren mit Wasser gewaschen, hinter einem Skalenphotometer oder in der Kamera belichtet, dann in Thiosulfatlösung (1:5 bis 1:10) fixiert (1/2 bis 2 Minuten, jedoch ändert auch mehrstündiges Fixieren das Resultat wenig), hierauf in der oben angegebenen Weise physikalisch entwickelt.

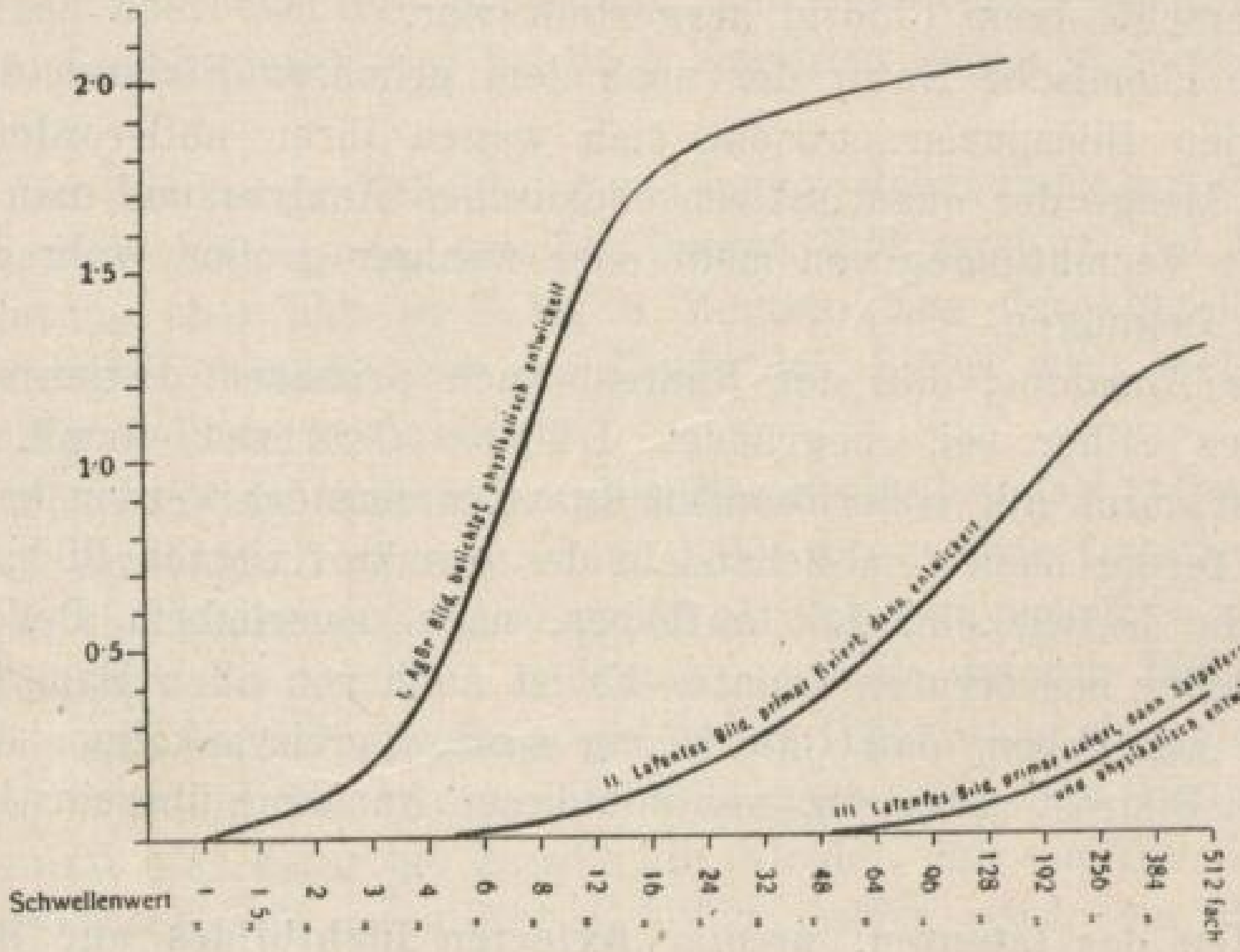


Abb. 36.

Das primär fixierte Lichtbild erscheint dann ziemlich kräftig und abgestuft; ein kleiner Teil des kürzest belichteten, normalen, latenten Lichtbildes wird durch das Thiosulfat zerstört, bis zu zirka dem vier- bis zehnfachen Betrag des Schwellenwertes des normalen Lichtbildes; z. B. ist der Schwellenwert für Bromsilberkollodium mit physikalischer Entwicklung = 80 S. M. H. (Sekunden-Meter-Hefnereinheiten), dann ist nach primärem Fixieren und physikalischer Entwicklung die erste Bildspur beim Schwellenwert 340 bis 800 S. M. H. nachweislich, bei anderen Kollodiumemulsionsproben sogar noch viel später. Gleichzeitig sinkt die Intensität der Mitteltöne wesentlich, so daß man, um einigermaßen kräftige Mitteltöne zu erzielen, für

die Entwicklung des primär fixierten latenten Bildes länger belichten muß als bei normaler Entwicklung oder man muß länger entwickeln, wonach die Schwärzung steigt. Es liegt also eine partielle Zerstörung des schwachen latenten Lichtbildes und Verflachung der photographischen Schwärzungskurve (Änderung der Gradation) vor. Das quantitative Ausmaß der erwähnten partiellen Zerstörung des latenten Lichtbildes hängt von der Modifikation des Bromsilbers (mehr oder weniger gereift[1]) ab und schwankt nach meinen Beobachtungen vom $1\frac{1}{2}$- bis zum 10fachen Betrage des Schwellenwertes, je nachdem das BrAg bei Gegenwart von Essigsäure und überschüssigem löslichen Bromid oder mit Ammoniak oder mit überschüssigem Chlorid hergestellt war.

Die chemische Natur der nach dem primären Fixieren übrigbleibenden Bildspuren entzieht sich wegen ihrer außerordentlich kleinen Menge der quantitativen chemischen Analyse und man muß sich mit Vermutungen von mehr oder weniger großer Wahrscheinlichkeit begnügen.

Die Annahme, daß der Bildrest nach primärem Eixieren metallisches Silber sei, begründet Lüppo-Cramer damit, daß der Rest durch alle silberlösenden Agentien zerstört werden konnte, daß er ferner nach dem Behandeln des primär fixierten Bildes mit Brom die Entwickelbarkeit aufheben, nach neuerlichem Belichten aber wieder hervorrufen konnte. Es ist auch von allen Experimentatoren zugegeben, daß Chlorierung sowie Ferrizyankalium diesen latenten Bildrest zerstören, was mit dieser Annahme übereinstimmt.

Verhalten des latenten, primär fixierten Lichtbildes auf Bromsilberkollodium gegen Salpetersäure.

Vor allem ist die Frage zu entscheiden, ob das latente, primär fixierte Lichtbild auf Bromsilberkollodium durch konzentrierte und mäßig verdünnte Salpetersäure (spez. Gew. 1,40 bis 1,20) zerstört wird oder nicht, wobei die Konzentration der Salpetersäure derartig gewählt war, daß sie in wenigen Sekunden feinverteiltes metallisches Silber (wie es in photographischen Negativen enthalten ist) auflöst.

Zur Klärung dieser Frage stellte Eder zahlreiche Versuche an, um den hauptsächlichen Verlauf der nicht immer regelmäßig vor sich gehenden Reaktion festzustellen.

1) Ähnliche Beobachtungen machte Lüppo-Cramer, Phot. Korr., 1903, S. 229.

Nach Eders Versuchen[1]) wird das latente Lichtbild, wenn die Belichtung nahe dem Schwellenwerte war, durch sukzessives Fixieren mit Thiosulfat, Waschen mit Wasser und Behandeln mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,30 bis 1,40) gänzlich zerstört, so daß durch physikalische Entwicklung keine Bildspur mehr nachweisbar ist. War das Bromsilberkollodium aber reichlich belichtet, z. B. 25- bis 540mal länger als für den Schwellenwert erforderlich ist, so hält das latente Lichtbild der Behandlung mit Thiosulfatlösung und dem darauffolgenden Behandeln mit konzentrierter (selbstverständlich chlorfreier) Salpetersäure 5 bis 6 Minuten lang ziemlich gut stand. Bei Einwirkung über 10 Minuten bewahrt nur mehr das 100fach überbelichtete Bromsilber sein entwicklungsfähiges Lichtbild und auch dieses wird bei noch längerem Baden in Salpetersäure zerstört.

Also bei kurzer Belichtung und langer Behandlung mit Salpetersäure wird das latente, primär fixierte Bild zerstört, bei längerer Belichtung aber hält es 5 bis 6 Minuten lang der konzentrierten Salpetersäure stand, aber die Kraft des Bildes wird stets durch diese Behandlung geschwächt.

Eders Versuche ergeben überdies zweifellos, daß Salpetersäure (selbst verdünnte vom spez. Gew. 1,20) das primär fixierte latente Bild in viel höherem Grad angreift als vor dem primären Fixieren; stets leistet das reichlich belichtete normale latente Lichtbild an und für sich der Salpetersäure viel besser Widerstand als metallisches Silber, während das latente Lichtbild nach primärem Fixieren mit Thiosulfat eine derartige Zersetzung erleidet, daß ein Teil derselben ebenso rasch wie metallisches Silber gelöst wird, ein Bruchteil der ursprünglichen Bildsubstanz aber der Salpetersäure ähnlich wie das Subbromid Widerstand leistet. Es liegt vermutlich eine partielle Zerlegung des Silbersubbromids durch Thiosulfat in metallisches Silber und Bromsilber vor.

Das latente, primär fixierte Lichtbild wird bis zum 15fachen seines Schwellenwertes von Salpetersäure zerstört; stärker (z. B.

1) Der Vorgang ist: Überziehen einer Glasplatte mit Bromsilberkollodium, Belichtung im Saklenphotometer bei einem Auerschen Gasglühlicht im Abstande von ca. 40 cm, Fixieren in Thiosulfat o. dergl., Waschen, Baden in konzentrierter Salpetersäure (spez. Gew. 1 . 40) durch 5 bis 6 Minuten, Waschen, Baden in 10 prozentiger Silbernitratlösung während einer halben bis einer Minute, Übergießen der nassen Platte mit Eisenvitriollösung, Waschen; hierbei erscheint das latente Lichtbild partiell schwach, aber deutlich.

40- bis 60fach) belichtetes Bromsilberkollodium enthält eine Bildsubstanz, welche bei mehrere Minuten währender Fixierung mit Thiosulfat (1:5 bis 1:10) [nach erfolgtem Waschen] der darauffolgenden Behandlung mit Salpetersäure ziemlich lange partiell (aber nicht komplett) stand hält; und zwar hängt dies in der oben beschriebenen Weise von der Konzentration und Wirkungsdauer der Säure ab.

Primäres Fixieren mit zirka 80° C heißer Thiosulfatlösung (1:5) zerstört nicht das latente Lichtbild, aber die Bildsubstanz wird schon nach 5 bis 10 Minuten derartig verändert, daß sie nunmehr von Salpetersäure fast völlig zerstört wird.

Das latente, solarisierte Bromsilberbild nach primären Fixieren mit Thiosulfat. (Eder)

Belichtet man unter einem Skalenphotometer verschiedene Felder einer Bromsilberkollodiumplatte vom Schwellenwert bis weit in das Gebiet der Solarisation und der direkt sichtbaren Schwärzung zur 3000- bis 10000fachen Überbelichtung, fixiert das Bild mit Thiosulfat, entwickelt es hierauf physikalisch, so ergibt sich:

1. An den schwach belichteten Stellen, nicht weit vom Schwellenwert, entsteht ein normales Negativ (Negativ 1. Ordnung): die latente Lichtbildsubstanz widersteht teilweise der Behandlung (vor dem Entwickeln) mit Salpetersäure oder dem Fixieren in Thiosulfat und darauffolgendem Baden in Salpetersäure.

2. Dann folgt bei starker Überbelichtung das Solarisationsbild (ein Positiv), welches durch das primäre Fixieren und nachfolgende physikalische Entwicklung wohl eine Verschiebung der Grenze erlitten hat, aber noch immer deutlich hervortritt; an diesen Stellen ist auch das Bromsilber direkt sichtbar geschwärzt[1]). Mäßig verdünnte Salpetersäure (nach dem Fixieren und vor dem Entwickeln angewendet) greift das Solarisationsbild langsam an, aber noch langsamer wird das Negativ 1. Ordnung von der Salpetersäure angegriffen.

1) Die Silberniederschläge, welche sich auf den direkt geschwärzten Bromsilberstellen ($AgBr + AgNO_3$) ablagern, sind von bläulicher, mehr t ansparenter Farbe als die auf dem nicht sichtbar gefärbten, latenten AgBr-Bild entstehenden Silberniederschläge. Wahrscheinlich ist an den sichtbar geschwärzten Bromsilberstellen nach dem Fixieren metallisches Silber abgespalten worden, welches neben dem normalen Subhaloid und dem solarisierten Bromsilberbilde Keime zur Ablagerung von metallischen Silberniederschlägen beim physikalischen Entwickeln repräsentiert

3. Bei einer sehr starken Überbelichtung weit über die Solarisationsgrenze erfolgt deutliche Schwärzung des Bromsilbers, welche nach dem Fixieren deutlich sichtbar bleibt und beim physikalischen Entwickeln trotz der enorm starken Überbelichtung Anlaß zur Entstehung eines Negativs („Negativs 2. Ordnung") gibt.

Ist die direkte, sichtbare Schwärzung des Bromsilbers zufolge enormer Überbelichtung stark vorhanden, so ist das solarisierte Bild über oder neben dem stark geschwärzten Produkte (das wahrscheinlich außer Subbromid noch metallisches Silber enthält) eingelagert. Wird primär mit Thiosulfat fixiert, dann physikalisch entwickelt, so entwickeln sich die sehr stark überbelichteten Teile mit blaugrauer Farbe als Negativ (Negativ 2. Ordnung); daneben entwickeln sich die weniger stark überbelichteten Bildstellen nächst der Solarisationsgrenze als Solarisationspositive, die kürzer belichteten Stellen aber wieder als normales Negativ (Negativ 1. Ordnung).

Behandelt man aber derartige enorm überbelichtete (3000- bis 20 000facher Schwellenwert) Bromsilberkollodiumlichtbilder nach dem Fixieren einige Minuten lang mit verdünnter Salpetersäure (spez. Gewicht. 1,20), so löst diese die Bildsubstanz 2. Ordnung (metallisches Silber?), hinterläßt ein ziemlich gut nachweisliches (allerdings partiell zerstörtes) Solarisationsbild, welches nunmehr (bei darauffolgender physikalischer Entwicklung) klar und deutlich positiv mit bräunlicher Farbe an jenen Stellen erscheint, wo früher das blaugrau sich entwickelnde Negativ 2. Ordnung sichtbar war.

Das mindestens aus dreierlei Bildsubstanzen bestehende, sehr stark überexponierte Bromsilberkollodiumbild kann also durch primäres Fixieren und darauffolgendes Behandeln mit Salpetersäure (1,20) gut zerlegt werden: Die mit Thiosulfat fixierte Bildsubstanz des sichtbar geschwärzten Bromsilbers, welche beim physikalischen Entwickeln ein Negativ 2. Ordnung gibt, wird von Salpetersäure eliminiert; an dessen Stelle bleibt die Bildsubstanz des Solarisationsbildes (allerdings mehr oder weniger angegriffen) zurück, während die Bildstellen des Negativs 1. Ordnung sich bei dieser Behandlung an den mäßig belichteten Partien gleichfalls im entwicklungsfähigen Zustand erhalten.

Es ist somit das Verhalten des primär fixierten, latenten, solarisierten und normalen Lichtbildes auf reinem Bromsilber gegen Thiosulfat und gegen physikalische Entwicklung in hohem Grade von der Insolation (Lichtmenge) abhängig, was dafür spricht, daß wahrschein-

lich verschiedene Arten von Silbersubbromid besonderer chemischer Zusammensetzung im latenten Lichtbilde vorhanden sind oder möglicherweise feste Lösungen von Halbbromsilber in Bromsilber bei stetig veränderten chemischen und photographischen Eigenschaften vorliegen.

Ferner hat das Thiosulfat das latente Bild an den Grenzgebieten der Solarisation so umgewandelt, daß es sich jetzt deutlich solarisiert entwickelt, und zwar an jenen Stellen, wo früher wenig Solarisation oder der Übergang (Grenze) des normalen Negativs war. Das Thiosulfat vermag also beim primären Fixieren des latenten Lichtbildes bald ein solarisiertes Lichtbild zur normalen Entwicklung zu bringen oder auch das normale latente Bild zur solarisierten Entwicklung zu veranlassen; es gelang mir aber nicht, in diesen Prozessen eine Gesetzmäßigkeit zu finden, da sie nicht regelmäßig verlaufen.

Das latente, solarisierte, primär fixierte Bromsilberbild leistet teilweise der Einwirkung verdünnter Salpetersäure Widerstand und bleibt entwicklungsfähig. Es findet aber gleichzeitig eine allmähliche Zerstörung des solarisierten Bildes durch die Salpetersäure statt, so daß sukzessive die Solarisationsgrenze bei verlängerter Einwirkung zurückgeht und das normale Bild vorrückt.

Verhalten des latenten Lichtbildes gegen Zyankalium, Ammoniak und Bromammonium beim primären Fixieren und darauffolgendem physikalischen Entwickeln. (Eder.)

Primäres Fixieren mit fünfprozentiger Zyankaliumlösung zerstört den größten Teil des latenten Lichtbildes auf Bromsilberkollodium, so daß sich nur geringe Überreste desselben nachher physikalisch entwickeln lassen; etwas weniger zerstörend wirkt eine Lösung von Zyankalium mit reichlichem Zusatz von Natriumsulfit[1]), aber stets ist nach dieser Behandlung der geringe Rest der Bildsubstanz durch Salpetersäure zerstörbar und läßt sich dann nicht mehr physikalisch entwickeln. Wahrscheinlich zerspaltet Zyankalium das Silbersubbromid viel weitergehend in Metall und sich lösendes Bromsilber als Thiosulfat, so daß Salpetersäure das Bildüberbleibsel auflöst.

1) Von Lüppo-Cramer empfohlen, weil das Gemisch von Sulfit mit Zyankalium metallisches Silber bei Luftzutritt weniger angreift als reine Zyankaliumlösung (Eders Jahrb. für Phot., 1903, S. 43).

Ammoniak als Fixiermittel verhält sich ähnlich wie Thiosulfat; man kann deutlich beobachten, daß Ammoniak das belichtete Bromsilberkollodium langsamer auflöst als das unbelichtete, welche Angabe Englischs[1]) Eder bestätigt fand. Die Farbe des ganz kurz belichteten Bromsilbers, welche die Bildsubstanz des latenten Lichtbildes enthält, ist mit jener des unbelichteten Bromsilbers identisch, weshalb das „latente Lichtbild" der direkten Wahrnehmung sich entzieht. Die Bildüberbleibsel nach primärem Fixieren mit Ammoniak lassen sich physikalisch sehr gut entwickeln, indem wahrscheinlich das Ammoniak auf Silbersubbromid (oder besser gesagt, auf die Bildsubstanz des latenten Lichtbildes) nicht stärker zersetzend als Thiosulfat wirkt, sondern einen großen Teil eines hypothetischen Subbromids ungelöst läßt, weshalb dieser latente Bildrest auch gut der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure widersteht.

Aus stark belichtetem (direkt im Lichte geschwärztem) Bromsilber (gewaschenes Bromsilberkollodium) scheidet Ammoniak, ähnlich wie Thiosulfat (siehe oben), beim Fixieren so viel metallisches Silber ab, daß es die Entwicklungsphänomene (physikalische Entwicklung) stört und daß die bei derart enorm überbelichteten Bromsilberkollodiumplatten stets vorhandenen Solarisationserscheinungen erst nach Entfernung des metallischen Silbers mit Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) klar hervortreten.

Auch gesättigte Bromammoniumlösung kann als Fixiermittel für Bromsilber dienen. Bromsilberkollodiumplatten lassen sich hiermit klar fixieren und auch in diesem Falle bleibt nach dem primären Fixieren des Lichtbildes ein mit physikalischen Entwicklern entwicklungsfähiges, geringes Bildüberbleibsel, wie Lüppo-Cramer zuerst angab[2]); Eders Versuche bestätigten diese Angaben, jedoch fand er, daß die Zerstörung des latenten Lichtbildes durch Bromammonium viel weiter als beim Fixieren mit Thiosulfat vorschreitet und namentlich das schwächer belichtete Bromsilberbild in hohem Grad affiziert wird, was nicht verwunderlich ist, da, wie Lüppo-Cramer[3]) angab, Bromsalzlösungen das latente Lichtbild auf Bromsilberkollodium überhaupt merklich schwächen und

1) Zeitschr. für wissensch. Phot., 1904, Bd. II, p. 516. — Eders Jahrb. für Phot., 1905, S. 363.

2) Phot. Korresp., 1901, S. 418, Fußnote 1.

3) Phot. Korr., 1902, S. 635.

partiell zerstören (Rückbildung von normalem Bromsilber aus Subbromid); deshalb mag auch das primär fixierte, latente Lichtbild nur ein sehr geringer Bruchteil des ursprünglich vorhandenen latenten Lichtbildes sein. Waren die Bromsilberkollodiumplatten sehr stark überlichtet bis zum Eintreten deutlicher Solarisationserscheinungen, so lassen sich nach primärem Fixieren und bei darauffolgender physikalischer Entwicklung Reste des Solarisationsbildes hervorrufen.

Bei einiger Vorsicht kann man auch nach primärem Fixieren mit Bromammonium und physikalischem Entwickeln ein Negativ 1. Ordnung, ein Solarisationsbild und ein Negativ 2. Ordnung konstatieren; diese sehr geringen Bildüberbleibsel verhalten sich gegen Salpetersäure ungefähr so wie die mit Thiosulfat primär fixierten, latenten Lichtbilder.

Zufolge des Nachweises, daß das Bildüberbleibsel des primär fixierten, latenten Lichtbildes auf Bromsilber in keinem Zusammenhange mit einem Schwefelgehalte des Fixiermittels steht, ist die von Precht aufgestellte, niemals ordentlich fundiert gewesene Theorie („Schwefelsilberkeimtheorie"), daß Schwefelsilber die Bildsubstanz des primär fixierten Lichtbildes sei, als die unzulänglichste aller derartigen Theorien zu verwerfen[1]).

Spektralanalytischer Nachweis der Unabhängigkeit der Bildsubstanz des latenten Lichtbildes von der Wellenlänge des Lichtes. (Eder).

Läßt man das Sonnenspektrum (Quarzspektrograph) auf Bromsilberkollodium wirken, welches mittels Eosin, Äthylviolett oder dergleichen Farbensensibilisatoren für das Grüngelb respektive Rot bis Gelb empfindlich gemacht ist, so kann man bekanntlich das normale Lichtbild ebenso chemisch (z. B. mit alkalischer Hydrochinonlösung) als physikalisch (Eisenvitriol und Silbernitrat) entwickeln.

Behandelt man das latente Spektrumbild mit Fixiernatronlösung und entwickelt die Schicht dann erst physikalisch, so gelingt die Entwicklung eines derartigen primär fixierten, latenten Lichtbildes über das ganze Spektrum, insoweit die sensibilisierte Platte bei

1) Vgl. Eder, Phot. Korr., 1900, S. 667. — Lüppo-Cramer, Phot. Korr., 1901, S. 358 und 418. — Schaum, Physik. Zeitschr., 1901, S. 536 und 552 — Eder, Chemikerzeitung, (Cöthen) 1904, Nr. 84, S. 1005.

normaler Entwicklung für die verschiedenen Strahlen des Spektrums empfindlich war.

Die Sensibilisierungsmaxima auf solchen gefärbten Bromsilberschichten im Gelbgrün respektive Rot bleiben nach dem primären Fixieren (nach sehr reichlicher Überbelichtung) als entwicklungsfähige Bildüberbleibsel ebensogut stehen wie die Bildstellen im Violett oder Ultraviolett. Auch beim Behandeln mit Salpetersäure im Sinne der vorhin geschilderten Versuchsreihen zeigt sich die Substanz des normalen latenten Lichtbildes in ihrem qualitativen Verhalten gegen chemische Agentien unabhängig von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes.

Daraus geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die mit Eosin oder anderen Farbensensibilisatoren behandelten Bromsilberplatten im Bezirke der Farbensensibilisierung (z. B. Gelbgrün) bei der Entstehung des normalen latenten Lichtbildes dieselbe photochemische Reaktion erfahren (Silbersubbromidbildung), wie im blauen oder violetten, respektive weißen Lichte. Es ist fraglich, ob dies auch für die Solarisationsphänomene[1]) im roten Teile des Spektrums gilt; jedoch konnte Eder diese Frage nicht zur Entscheidung bringen.

Das latente Lichtbild auf Jodsilber. (Eder).

Jodsilber[2]) in Form der „nassen Kollodiumplatte“ (wie sie Reproduktionsphotographen benützen) zeigt ein ähnliches Verhalten wie Bromsilber. Wird Jodsilberkollodium[2]) in Silbernitratlösung gebadet und dann belichtet, so entwickelt sich mit Eisenvitriollösung ein latentes Lichtbild bei einer Belichtung mit Tageslicht von der optischen Helligkeit = zirka 6 bis 10 Sekunden-Meter-Kerzen (Schwellenwert); aber bei Auerlicht, welches weniger Violett ent-

1) Wird Bromsilberkollodium durch Zusatz von Eosinsilber für Grün sensibilisiert, so lassen sich leicht normale Spektrumnegative damit erzeugen. Jedoch erleidet eine derartige Emulsion nach mehrtägigem Stehen bei Lichtausschluß eine freiwillige Zersetzung, so daß das Bromsilber im Entwickler (ohne Lichtwirkung) eine Reduktion (Schleier) gibt, ganz so als ob die Schichte belichtet worden wäre. Derartig im Dunkeln veränderte Bromsilberemulsion gibt beim Belichten im Sonnenspektrum im Entwickler deutliche Solarisationserscheinungen (ähnlich wie vorbelichtetes AgBr), und zwar stärker im Blau und Violett als im Grün Auch nach primärem Fixieren mit Thiosulfat und nachfolgendem Entwickeln entstehen dieselben Solarisationsbilder

2) Eder, Rezepte und Tabellen, 6 Aufl., 1905, S. 26; 12. Aufl. 1926.

hält, erweisen sich etwa 200 S. M. K. als notwendig, um den Schwellenwert zu erreichen. Das latente Lichtbild auf AgJ wird von Salpetersäure (spez. Gew. 1,40) in 6 bis 10 Minuten wenig angegriffen, noch weniger von Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20; es läßt sich nach dieser Behandlung mit Eisenvitriol- und Silbernitratlösung ganz gut physikalisch entwickeln.

Wird das latente Jodsilberbild primär mit Thiosulfatlösung fixiert und dann physikalisch entwickelt, so erweist es sich als partiell zerstört, und zwar ungefähr bis zum fünf- bis siebenfachen des Schwellenwertes[1]). Wird das latente Lichtbild auf Jodsilber-

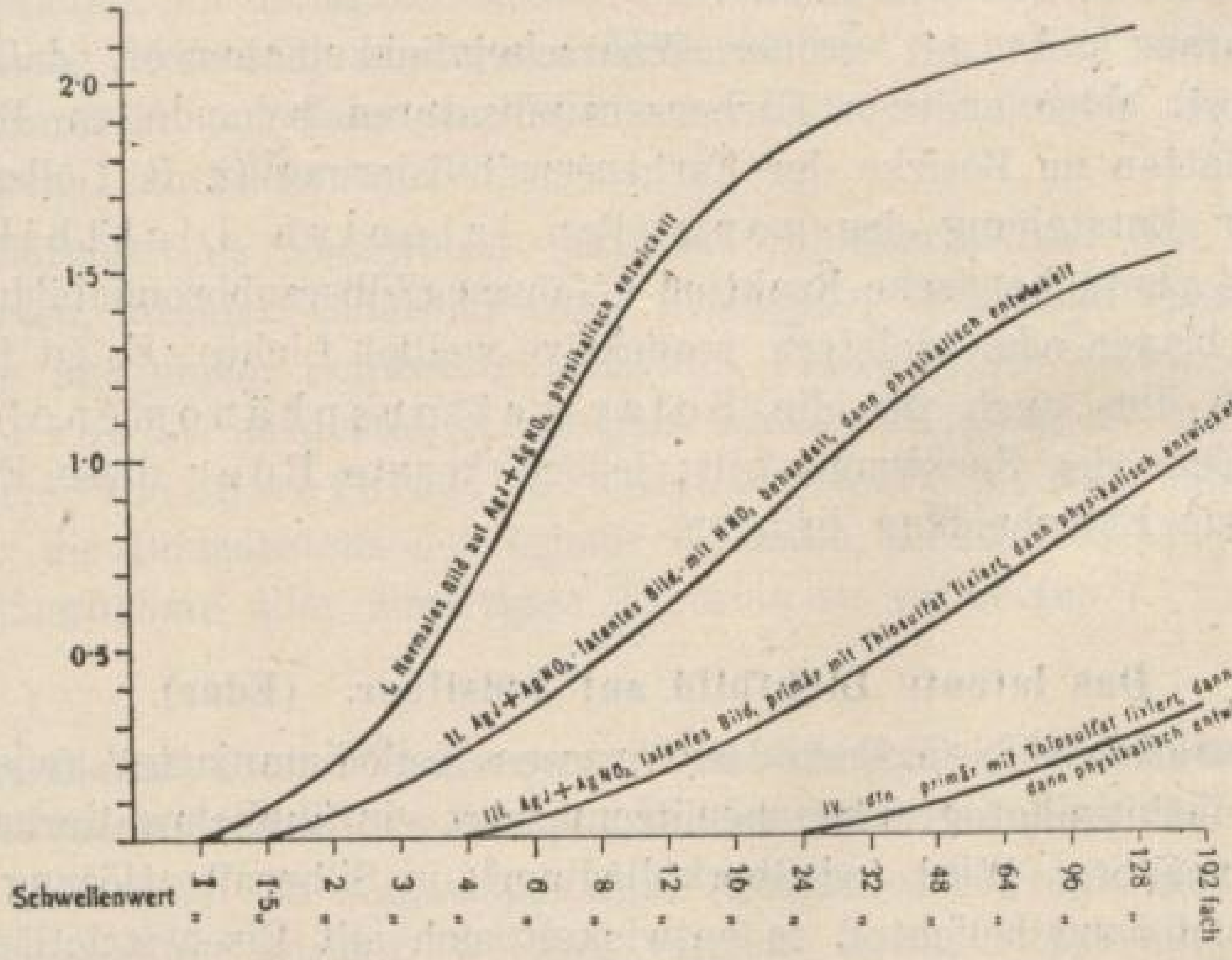


Abb. 37.

kollodium primär mit Thiosulfat fixiert, gewaschen, dann mit Salpetersäure 5 bis 6 Minuten lang behandelt, so wird es bis zum zirka 25- bis 40 fachen Schwellenwert zerstört, während stärker belichtete Stellen beim physikalischen Entwickeln noch deutlich nachweislich, wenn auch beträchtlich geschwächt zum Vorscheine kommen.

Die Schwärzungskurven Abb. 37 machen den Zusammenhang dieser Erscheinung mit der Stärke der Belichtung ersichtlich.

Die Bildsubstanz des **solarisierten** latenten Lichtbildes auf Jodsilber+Silbernitratlösung (nasses Kollodiumverfahren) zieht bei

1) Die Ziffer schwankt stark je nach der Wirkungsdauer des Thiosulfats und der nachfolgend angewendeten Entwicklerart.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

der physikalischen Entwicklung weniger Silberniederschlag an als das normal belichtete; es tritt also deutliche Solarisation ein. Wässerige Chromsäure zerstört das normale wie das solarisierte latente Jodsilberbild ungefähr in gleichem Maße[1]) (Unterschied vom Bromsilber). Beide Arten (das normale, sowie das solarisierte latente Lichtbild) leisten partiell einer Thiosulfatlösung insofern gut Widerstand, als sie dann noch auf physikalische Entwicklungen reagieren. Trotzdem hat das Thiosulfat eine durchgreifende chemische Änderung der Zusammensetzung der latenten Bildsubstanz herbeigeführt; ursprünglich widersteht das genügend belichtete, normale, latente Jodsilberbild gut der Salpetersäure; nach dem primären Fixieren mit Thiosulfatlösung wird es aber von Salpetersäure (spez. Gew. 1,20) binnen 5 Minuten rasch gänzlich zerstört. Dagegen hinterläßt das primär fixierte, latente Solarisationsbild auf Jodsilber nach kurzer Behandlung mit Salpetersäure deutliche Bildreste, die mittels physikalischer Entwicklung nachweisbar sind, aber nach verlängerter Wirkung der Salpetersäure sich so verändern, daß an Stelle des Solarisationsbildes sich ein normales Negativ physikalisch entwickeln läßt. Diese Reaktionen machen es wahrscheinlich, daß das latente, entwicklungsfähige Lichtbild auf Jodsilberkollodium aus Silbersubjodid besteht, welches durch Thiosulfat fast vollständig in Jodsilber und Silbermetall gespalten wird (Gegensatz zum Verhalten des hypothetischen Silbersubbromids im latenten Lichtbilde).

Erklärung der geschilderten Phänomene nach der Subhaloidtheorie. (Eder.)

Die Subhaloidtheorie vermag das komplizierte experimentelle Verhalten des latenten Lichtbildes auf Bromsilber gegen chemische Agentien ungezwungen zu erklären.

Die Bildsubstanz des normalen latenten Lichtbildes (Negativ 1. Ordnung) besteht aus verschieden stark reduzierten Bromsilberteilchen, welche Subbromid enthalten.

Eder nimmt weiter an, daß bei progressiver Belichtung zu Beginn der Lichtzufuhr zufolge photochemischer Bromabspaltung ein Silbersubbromid entsteht, das dem normalen Bromsilber sehr nahe steht, aber trotzdem, wie wir dies beim photographischen Negativprozeß sehen, von Reduktionsmitteln schneller als das reine

1) Eder, Phot. Korr., 1902, p. 645 und 703. — Vgl. ferner: Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. 1904, II., S. 170.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

nicht belichtete Bromsilber (wenn auch nicht durchgreifend) zu metallischem Silber reduziert wird; diese Art von Subbromid wird von Thiosulfat sowie Salpetersäure zerstört. Mit dieser Annahme erklären sich die oben geschilderten Phänomene bei wenig belichteten latenten Bromsilberbildern.

Bei etwas reichlicherer Belichtung entsteht ein Silbersubbromid, das die Bildsubstanz des normalen Negativs darstellt, von Salpetersäure wenig angegriffen wird und bei progressiver Belichtung und Entwicklung ein normales Negativ und die demselben entsprechenden normalen charakteristischen Schwärzungskurven aufweist. Dieses Silbersubbromid ist in Lösungen von Fixiermitteln, wie Ammoniak, Bromammonium, Thiosulfat, schwerer löslich als Bromsilber und bleibt deshalb nach dem primären Fixieren des latenten Lichtbildes als physikalisch entwicklungsfähiges Bildüberbleibsel zurück, wobei es aber eine gewisse Veränderung erleidet. Je nach der chemischen Beschaffenheit, Konzentration und Temperatur des Fixiermittels wird das Subbromid mehr oder weniger durchgreifend partiell gespalten, und zwar in sich lösendes Bromsilber und zurückbleibendes metallisches Silber, so daß der Rückstand sodann aus Subbromid mit mehr oder weniger beigemengtem metallischen Silber besteht. Zyankalium führt die Spaltung am vollständigsten durch und hinterläßt nur metallisches Silber.

Läßt man auf das primär fixierte, latente Lichtbild Salpetersäure einwirken, so wird die Bildsubstanz weiter zerstört, insbesondere insofern es aus metallischem Silber besteht; da dieses aufgelöst wird, so wird ein mehr oder weniger großer Teil der Bildsubstanz entfernt und es hinterbleibt etwas Silbersubbromid, das durch physikalische Entwicklung nachweisbar ist. Aber auch dieses wird bei andauernder Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure in sich auflösendes Silber und zurückbleibendes Bromsilber gespalten, welches sich bei Lichtabschluß nicht mehr physikalisch entwickeln läßt, aber sofort neue Keime für den physikalischen Entwickler abgibt, wenn man es belichtet und dadurch neuerdings in entwicklungsfähiges Subbromid überführt.

Bei sehr starker Überbelichtung des Bromsilbers entsteht ein Solarisationsbild, dessen Bildsubstanz mit dem in der Regel als Begleiterscheinung auftretendem, direkt sichtbarem, geschwärztem Bromsilber nicht identisch ist und auch eine andere chemische Zusammensetzung und anderes chemisches Verhalten zeigt als die Bildsubstanz des normalen Negativs 1. Ordnung.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die bei noch stärkerer Überbelichtung und darauffolgender Entwicklung auftretenden Negative 2. Ordnung sind mindestens in den beschriebenen Fällen wahrscheinlich auf ein Gemisch dreierlei chemisch verschiedener Körper, nämlich von metallischem Silber, von der Bildsubstanz des Solarisationsbildes und den Subbromiden, welche die Bildsubstanz des Negativs 1. Ordnung bilden, zurückzuführen. Alle diese Bildsubstanzen dokumentieren sich nicht nur durch das allgemein bekannte Verhalten gegen die photographischen Entwickler, sondern weisen auch gegenüber Thiosulfat, Ammoniak, Salpetersäure usw. differentes chemisches Verhalten auf. Die Bildsubstanz des durch direkte Lichtwirkung sichtbar geschwärzten Bromsilbers zeigt ein anderes photographisches Verhalten als die des latenten und solarisierten Lichtbildes, was vielleicht durch die Annahme einer festen Lösung variabler Mengen von Halbbromsilber in Bromsilber zu erklären ist, vielleicht aber dafür spricht, daß verschiedene Arten von Silbersubbromid in den verschieden stark belichteten Bromsilberschichten vorkommen.

Auch das latente Lichtbild auf Jodsilberkollodium mit Silbernitratüberschuß scheint aus Silbersubjodid zu bestehen, welches aber von Thiosulfat leichter in metallisches Silber und Jodsilber gespalten zu werden scheint als dies beim Silbersubbromid der Fall ist.

Die Bildsubstanz des normalen latenten Lichtbildes auf Bromsilber ist in ihrem qualitativen Verhalten gegen chemische Agentien unabhängig von der Wellenlänge des einwirkenden Lichtes. Farbensensibilisatoren (Eosin, Äthylviolett usw.) zwingen das Bromsilber in dem langwelligen Lichte, für welches sie eine Sensibilisierung hervorrufen, zu derselben photochemischen Reaktion der Silbersubbromidbildung bei der Entstehung des latenten Lichtbildes, welche dem Bromsilber an und für sich in den blauen, violetten und ultravioletten Spektralbezirken eigentümlich ist."

Die Subhaloidtheorie des latenten Bildes wurde später noch wensentlich erweitert von A. P. H. Trivelli (Zeitschr. wiss. Phot. 6, 197, 237, 273, 358, 438; (1908); 8, 113), indessen in den neueren Arbeiten dieses Forschers verlassen.

B. Homolka stellte auf Grund seiner interessanten Untersuchungen über Entwicklung mit Indoxyl, bzw. Thioindoxyl die Hypo-

these auf, daß das normale latente Lichtbild aus einem Gemenge von Silberperbromid und Silbersubbromid bestehe und daß der Vorgang der Solarisation dadurch zustandekomme, daß bei fortschreitender Belichtung immer mehr von jenem Gemisch hypothetischer Körper sich bilde, wodurch der Gehalt an chemisch unverändertem Bromsilber, das zur normalen Entwicklung nötig ist, immer mehr verringert werde[1]).

Lumière und Seyewetz[2]) kommen auf Grund ihrer Untersuchungen am primär fixierten latenten Bilde zu der Schlußfolgerung, daß die nach dem primären Fixieren des latenten Bildes bestehen bleibenden Keime nicht einfach aus metallischem Silber bestehen können. Die Forscher fanden nämlich, daß nicht jede Lösung, die naszierendes Silber ausscheidet, das primär fixierte Bild entwickelt, so z. B. nicht eine Mischung von Silbersulfit mit Formaldehyd. Wenn sie aber ein primär fixiertes latentes Bild zuerst mit einem gewöhnlichen Entwickler, wie Paraphenylendiamin oder Amidol, behandelten, so entstand zwar zunächst auch kein Bild; die so nachbehandelten latenten Keime waren aber imstande, nun mit der Formaldehydmischung die physikalische Hervorrufung zu vollziehen. Lumière und Seyewetz vermuten, daß es sich bei den primär fixierten Keimen um ein Subbromid handeln könnte, das erst durch die reduzierende Nachbehandlung mit einem eigentlichen Entwickler zu Metall werde. Sie fanden auch, daß die mit dem Entwickler nachbehandelten Keime dem Waschen viel länger widerstehen als die nicht dieser Nachbehandlung unterworfenen.

Interessant ist auch der von Lumière und Seyewetz l. c. mitgeteilte Befund, daß sich bei genügend langer Entwicklung (48 Stunden!) mit einer Lösung von Silbersulfit und p-Phenylendiamin auf den primär fixierten Keimen deutliche Silberkristalle abscheiden. Wir verdanken Herrn Dr. Seyewetz das in Abb. 38 dargestellte Mikrophotogramm derartiger Silberkristalle, die bei 2300facher Vergrößerung aufgenommen wurden.

Zu der von Lumière und Seyewetz angegebenen Vorschrift für die physikalische Entwicklung nach dem Fixieren teilte Brit. Journ. in Nr. 3360 (1924) mit, daß einer seiner Leser mit diesen Vorschriften Versuche angestellt habe, die einen

1) B. Homolka, Phot. Korr. 1907, S. 55 u. 167. Vgl. hierzu Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. I. Aufl., Dresden 1908, S. 107, Phot. Korr. 1916, S. 386.

2) Compt. rend. t. 179. S. 14; (1924).

vollständigen Mißerfolg zeitigten. Die französischen Autoren, denen die Redaktion des Blattes die Versuchsergebnisse ihres Lesers unterbreitete, bemerken hierzu, daß die Sorte panchromatischer Platten, die bei diesen Versuchen verwendet worden war, tatsächlich nur ein recht schwaches Bild und einen intensiven allgemeinen Schleier gibt. Der Grund für diesen Mißerfolg sei anscheinend die Adsorption des Sensibilisierungsfarbstoffes durch die Bromsilberkörner. Die Reduktionszentren seien auf diese Weise vollkommen eingehüllt gewesen und hätten daher die Abscheidung des Silbers nicht mehr bewirken können. In ähnlicher Weise habe eine gewöhnliche Rapidplatte, die im Normalfalle nach dem Fixieren befriedigend entwickelte, kein Bild gegeben, wenn sie vorher mit Safranin desensibilisiert wurde, wenigstens wenn nicht der Farbstoff vollkommen ausgewaschen wurde. (Referiert nach Phot. Ind. 1924, S. 934.) Hierzu sei bemerkt, daß Lüppo-Cramer[1]) auch eine starke Beeinflussung der Persulfatabschwächung auf Negativen beobachtete, die mit Safraninzusatz entwickelt worden waren. Das betr. Negativ zeigte

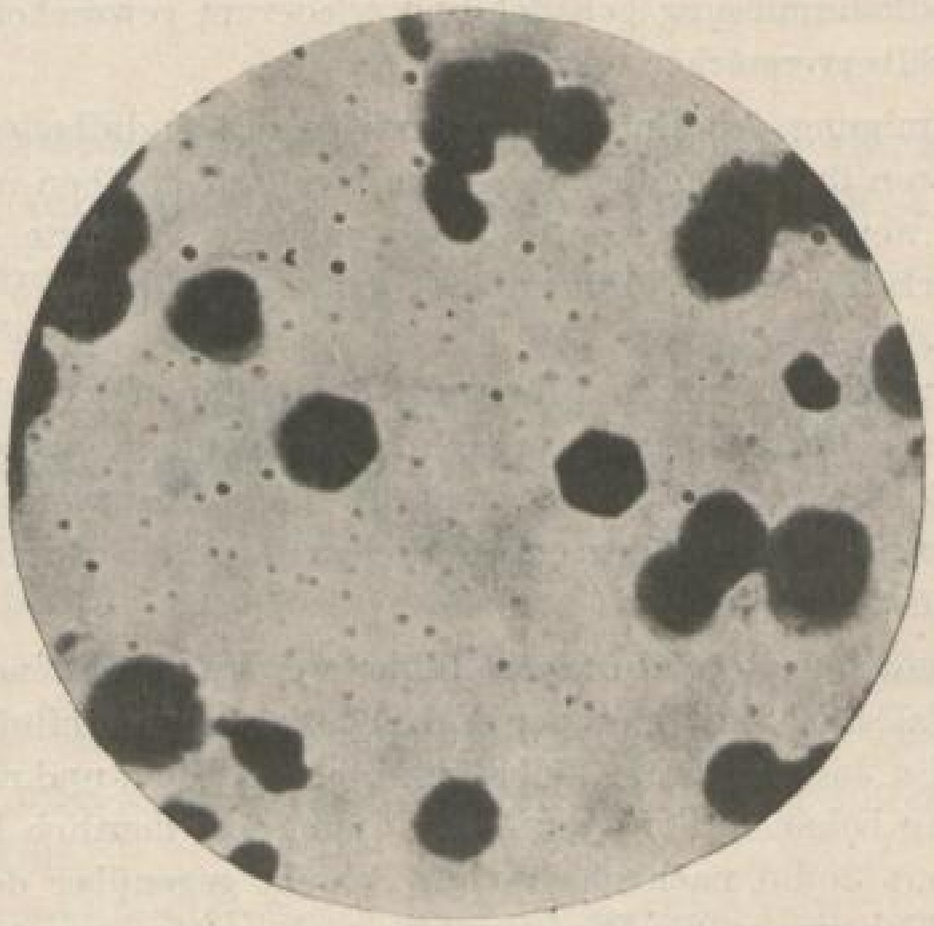


Abb. 38.

Silberkristalle, erhalten bei der Entwicklung nach dem Fixieren. (Lumière und Seyewetz.) Vergr. 2300fach.

einen nicht unerheblichen Farbstoffrückstand im Bilde, ein Zeichen, daß die Bildsubstanz auch den Farbstoff adsorbiert hält.

Lüppo-Cramer beobachtete schon 1917[2]), daß bei der Entwicklung nach primärem Fixieren Komplikationen durch das Fixierbad eintreten und zwar in einer Arbeit: „Keimbloßlegung nach primärem Fixieren", die hier wiedergegeben werden möge. Es heißt a. a. O.:

---

1) Phot. Korr. 1921, S. 141.

2) Phot. Korr. 1917, S. 169.

„Aus meinen Untersuchungen über die Adsorptionsverbindungen des Silbers [1]) ging hervor, daß das kolloiddisperse Silber beim Fixieren nicht nur die Fixiermittel selbst, wie Thiosulfat und Zyankalium, adsorptiv aufnimmt, die bei der nachfolgenden Behandlung mit Salpetersäure Schwefelsilber, bzw. Zyansilber hinterlassen, sondern daß auch Bromsilber adsorbiert bleibt.

Auch das primär fixierte latente Lichtbild beweist nun durch seine Resistenz gegen Oxydationsmittel, daß es nicht aus reinem Silber besteht. Es erschien daher interessant, zu untersuchen, ob auch das primär fixierte Bild die durch das adsorbiert bleibende Bromsilber, bzw. Silberthiosulfatkomplexsalz möglicherweise verlangsamte Auslösungsreaktion verändert zeigen würde, wenn man die in andern Fällen so außerordentlich wirksame Keimbloßlegung durch Jodsalzlösung auf sie anwendete.[2])

Es wurden Bromsilberdiapositivplatten unter der Jones-Skala bei Tageslicht eine halbe Minute lang belichtet, dann in sulfithaltigem Thiosulfat gründlich ausfixiert und gewaschen. Je eine von zwei Parallelplatten wurde alsdann eine Minute lang in 1 proz. Jodkaliumlösung gebadet und wiederum gewaschen. Darauf wurde im sauren Metol-Silberverstärker entwickelt.

Die Beschleunigung der Entwicklung infolge des Jodidbades ist ganz außerordentlich. Es waren durchschnittlich drei bis vier Skalenreihen in kräftiger blauer Farbe erschienen, wenn auf der Kontrollplatte nur erst die erste Reihe in schwach hellgelber Farbe erkennbar war. Der große Vorsprung bleibt auch bei längerer Entwicklung erhalten.

Auch bei der Entwicklung in Silbersulfit-Hydrochinon[3]) erscheint die Hervorrufung infolge der Jodidbehandlung erheblich beschleunigt, allerdings bei weitem nicht in dem Maße wie bei der Verwendung des Metol-Silberverstärkers. Vielleicht wirkt hier das Sulfit während der erforderlichen langen Entwicklungsdauer noch weiter auf das latente Bild.

Auch fertig entwickelte und fixierte Bilder werden durch eine Behandlung mit verdünnter Jodsalzlösung im Sinne der Keimbloßlegung beeinflußt. Sensitometerskalen wurden 5 Min. lang in 5proz. Jodkaliumlösung gebadet und nach dem Waschen mit Persulfatlösung behandelt. Es ergab sich dann eine deutlich beschleunigte Abschwächung der mit Jodid nachbehandelten Schicht gegenüber der Kontrollplatte, wenn auch begreiflicherweise die Wirkung hier nicht entfernt so tiefgreifend ist wie gegenüber den minimalen Spuren der Bildreste nach primärem Fixieren.

Sicherlich wird die Wirkung des Jodsalzes bei diesen Reaktionen in erster Linie darauf beruhen, daß das vom Silber adsorbierte Bromsilber in Jodsilber umgewandelt wird, wobei eine weitere Freilegung des Silbers stattfindet. Es ist aber sehr wohl möglich, daß auch eine Einwirkung auf die s c h w e f e l haltigen Bestandteile des primär fixierten Bildes stattfindet. Wird doch sogar reines Schwefelsilber durch genügend konzentrierte Jodkaliumlösung in Lösung übergeführt“ [4]).

---

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. I. Aufl. Dresden 1908, S. 108; Phot. Korr. 1908, S. 159.

2) Phot. Korr. 1912, S. 262, 310, 355, 440; dieses Buch S. 526.

3) Phot. Korr. 1911, S. 571.

4) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. I. Aufl. S. 114; Phot. Korr. 1908, S. 165.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Auch die latenten Bilder der Röntgenstrahlen und der Radiumstrahlen können nach dem primären Fixieren physikalisch entwickelt werden[1]).

Eine sehr interessante Variante der physikalischen Entwicklung scheint die von B. Homolka[2]) entdeckte Hervorrufung des latenten Bildes durch Chlorgold auf Auskopierpapieren, aber auch auf Trockenplatten zu sein. Es ist zu dieser „Entwicklung" nichts weiter erforderlich als eine wäßrige Goldchloridlösung 1:1000. Man könnte daran denken, daß hierbei die Gelatine eine reduzierende Wirkung auf das Goldchlorid ausübt, doch erhielt Homolka auch auf Zelloidinpapier Entwicklungsbilder mit Goldchlorid. Es scheint sich demnach nur um eine reine Vergoldung der Silberkeime zu handeln.

Die Photohaloide und das latente Lichtbild als Adsorptionsverbindungen. (Lüppo-Cramer 1907.)

Das interessanteste Problem der wissenschaftlichen Photographie, die Frage nach der Natur des latenten Lichtbildes, mußte so lange ungeklärt bleiben, als man vom etwas einseitig rein chemischen Standpunkte aus die ausschlaggebende Reaktion beurteilte und die in der Kolloidchemie so häufig bestätigte Tatsache außer acht ließ, daß außer den stöchiometrischen Verbindungen der „reinen" Chemie auch zahlreiche Adsorptionsverbindungen existieren, die nicht nach äquivalenten Mengenverhältnissen zusammengesetzt sind, die sich aber gegen Reagenzien ganz wie chemische Verbindungen verhalten.

Bei der normalen außerordentlich kurzen Belichtung der Bromsilberschicht der photographischen Platte entsteht bekanntlich ein direkt nicht wahrnehmbarer Eindruck; das entstandene „latente" Bild muß vielmehr erst „entwickelt" werden. Dies ist auf zweierlei Weise möglich. In der Praxis der Negativherstellung kommt fast ausschließlich die sogenannte „chemische" Entwicklung in Frage, bei der das Bromsilber der Schicht selbst reduziert und das Silber aus diesem zum Aufbau des Bildes verwendet wird. Die Entwickler, entweder stark reduzierende Eisenoxydulsalze oder meistens alkalische Lösungen von Phenolderivaten reduzieren das

1) Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie, Halle 1909, S. 24, bzw. Phot. Korr. 1909, S. 84.

2) Eders Jahrb. 1903, S. 104.

belichtete Bromsilber, lassen dagegen das unbelichtete zunächst intakt. Außer dieser „chemischen“ Entwicklung ist noch die sogenannte „physikalische“ Entwicklung durchführbar, welche ihr Silber nicht der Schicht selbst entnimmt, sondern aus einer Mischung von löslichem Silbersalz und gelinderen Reduktionsmitteln eine übersättigte Silberlösung bildet, deren Silber sich an den durch die Belichtung entstandenen Keimen niederschlägt. Die Natur eben dieser Belichtungskeime ist seit den ersten Anfängen der Photographie das hauptsächlichste Streitobjekt der Forscher auf diesem Gebiete gewesen. Man nahm zwar als das wahrscheinlichste zuerst an, daß bei der Belichtung des Halogensilbers Silber entstehen würde, fand aber bald, daß das latente Bild gegen Oxydationsmittel, insbesondere gegen Salpetersäure, so widerstandsfähig ist, daß dieses Verhalten die Auffassung der Belichtungskeime als Silber von vorherein auszuschließen schien. Deshalb nahm man schon frühzeitig an, daß die Substanz des latenten Bildes ein Subhaloid sei, eine Hypothese, die noch in neuerer Zeit besonders von Eder[1]) wieder lebhaft verteidigt und im vorstehenden zum Abdruck gebracht wurde.

Belichtet man Bromsilber oder Chlorsilber längere Zeit im Tageslichte, so entsteht, besonders bei letzterem, eine starke Dunkelfärbung, die ebenfalls gegen konzentrierte Salpetersäure, selbst beim Kochen, außerordentlich widerstandsfähig ist, deren Substanz man daher als mehr oder weniger identisch mit der des latenten Bildes ansehen kann. Für diese Belichtungsprodukte führte Carey Lea den inzwischen allgemein adoptierten Namen „Photohaloide“ ein. Wir verdanken diesem Forscher eingehende Studien über die Photohaloide, die ich, da sie ziemlich schwer zugänglich sind, einer Neuausgabe der Arbeiten Leas[2]) über das kolloide Silber einverleibt habe und nach der auch hier die Leaschen Arbeiten über die Photohaloide zitiert werden. Die klassischen Abhandlungen jenes Forschers über die Photohaloide sind sehr umfangreich, so daß sie in Rücksicht auf den Umfang dieses Buches auch nur in ihren hauptsächlichsten Punkten hier besprochen werden können.

---

1) Sitzungsber. d. K. Akad. d. Wiss. in Wien, Mathem.-naturw. Kl. Bd. CXIV, Abt. II a, 1905; auch Photogr. Korr. 1905, S. 423 u. f.

2) Kolloides Silber u. d. Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908 (Verl. v. Th. Steinkopff).

Bei Carey Lea finden wir schon die wichtigsten Hinweise auf die Natur der Photohaloide und es mag eine interessante historisch-psychologische Studie sein, in der Geschichte der photographischen Wissenschaft zu verfolgen, wie man solange an der in Leas scharfsinnigen Untersuchungen implizite schon enthaltenen richtigen Lösung eines Fundamentalproblems vorübergehen konnte.

Carey Lea faßt die Photohaloide als feste lackartige Verbindungen von Silbersubhaloiden mit Normalhaloiden auf. Er hält nämlich, entgegen vielen anderen Autoren, die vermeintlichen Subhaloide des Silbers für sehr unbeständig gegen Salpetersäure und macht die Widerstandsfähigkeit des latenten Bildes gegen Salpetersäure geradezu als Argument gegen die Subhaloidtheorie geltend. Eine Erklärung dieser etwas seltsamen Auffassung von dem Verhalten des bis heute noch rein hypothetischen Subhaloides soll später versucht werden.

Nach einer großen Zahl von Analysen, die Carey Lea von seinen auf chemischem Wege erzeugten Photohaloiden machte, verbindet sich das „Subsalz“ keineswegs in stöchiometrischen Verhältnissen mit dem Normalhaloid, sondern die Menge des in Salpetersäure unlöslichen „Subchlorides“ betrug nie mehr als 8 oder 9 Prozent von dem Normalhaloid. „Wenn Silberchlorid, Bromid oder Jodid nur 1/2 Prozent von dem entsprechenden Subsalze in Verbindung enthalten, werden deren Eigenschaften gewaltig verändert; die Färbung ist eine gänzlich verschiedene und das Verhalten derselben zum Lichte ist ebenfalls ein anderes. Ja, selbst so geringe Mengen, die durch die Analyse kaum bestimmbar sind, alterieren schon die Färbung und die Lichtempfindlichkeit. Eine dieser letzten Formen ist es nun, welche tatsächlich den Stoff gibt, aus dem das latente Bild besteht[1]).“

Wir gewinnen das Verständnis der Natur der Photohaloide am besten, wenn wir uns hier nicht an die Reihenfolge der Darstellungsmethoden und Reaktionen halten, wie sie sich bei Lea findet, sondern mit einer Darstellungsart dieser interessanten Körper beginnen, die uns mit Leichtigkeit auf den Kern der Sache führt.

Die von Carey Lea (l. c. S. 29) angegebenen zahlreichen Methoden der Reduktion von Silbernitrat bzw. von „Silberoxyd-Ammoniak“ mit Eisenoxalat oder Pyrogallol bei Gegenwart von Salzsäure, welche alle gefärbte Photochloride ergaben, führten Lea zu der Vermutung,

1) Carey Lea l. c. S. 14.

„daß selbst metallisches Silber imstande sein könnte, Chlorsilber zu reduzieren.“ Der Forscher kochte frisch ausgefälltes Chlorsilber mit „metallischem Silber in feinem Pulver“ in wässriger Suspension und erhielt dann nach Zusatz von Salpetersäure in der Tat ein tief rötlich gefärbtes Chlorid. Diese Reaktion ist nun von ausschlaggebender Bedeutung für die Erkenntnis der Photohaloide überhaupt.

Die Beobachtung, daß sich ausgefälltes Chlorsilber mit kolloidem Silber direkt zu Photochlorid verbinde, stieß mir, bevor ich das Leasche Experiment in dessen Originalarbeiten kennen lernte, in der Abhandlung von Ludwig Günther „Über das farbenempfindliche Chlorsilber und Bromsilber“[1]) auf, der Lea in dieser Beziehung nicht erwähnt[2]), aber schon eine viel ältere Vermutung von Niepce de St. Victor zitiert, daß man bei der Photochromie „vielleicht“ günstige Resultate erhalten könnte, wenn man dem Chlorsilber oder andern Silbersalzen „gepulvertes Silber“ beimischte.

Die also von Carey Lea und unabhängig davon von Günther gemachte Beobachtung, daß metallisches Silber sich mit Halogensilber direkt verbinden kann, veranlaßte mich 1907 zur gründlichen Untersuchung der Bedingungen, unter denen diese eigenartige und für die Erklärung mehrerer photographischer Phänomene außerordentlich wichtige Reaktion eintritt. Als günstigste Vorbedingung einer derartigen Vereinigung hielt ich zuerst die Anwendung sowohl des Silberhalogenides wie des Silbers in kolloider Form. Da das Bromsilberhydrosol sicherer herstellbar und haltbarer ist als das kolloide Chlorsilber, stellte ich meine ersten Versuche mit dem Bromsilber an. Als kolloides Silber verwendete ich zweierlei Präparate: 1. das Leasche dextrinhaltige und durch Ausfällen mit Alkohol von der Hauptmenge der Elektrolyte befreite, 2. die von demselben Forscher durch Reduktion mit Ferrozitrat erhaltene kolloide Lösung. Zu je 400 ccm Bromsilberhydrosol mit je ca. 0,1 Proz. AgBr wurde kolloides Silber mit

1) Separatabdruck aus den Abhandlungen d. naturhist. Gesellsch. Nürnberg, Bd. XV, 1904, S. 26. Diese Dissertation von Günther ist ein Teil einer von Baur und Günther gemeinsam ausgeführten Arbeit, die in der Zeitschr. f. physikal. Chemie XLV, 5, S. 613 veröffentlicht wurde. Vergl. auch die Abhandlung von Baur „Über das farbenempfindliche Chlorsilber“ in Eders Jahrbuch f. 1904.

2) Auch Eder, („Photochemie“, III. Aufl., Halle 1906, S. 223) nennt nur Günther als den Autor dieses fundamental wichtigen Versuches.

5 Proz. an Ag in wechselnden Mengen von 1—20 Proz. (bezogen auf das AgBr) zugegeben. Es wurde hierbei niemals ein Farbenumschlag beobachtet, sondern die braune Farbe des kolloiden Silbers gab mit der rein weißen Bromsilberfarbe eine gelb bis hellbraun gefärbte Mischung, die sich auch bei mehrtägigem Stehen nicht in der Farbe änderte. Setzt man zu dem Gemisch der beiden Kolloide rasch einen großen Überschuß von konzentrierter Salpetersäure, so löst sich das Silber glatt auf und es bleibt reines ungefärbtes Bromsilber zurück. Ganz anders gestalten sich aber die Verhältnisse, wenn man das Gemisch der kolloiden Lösungen vorher ausflockt. Setzt man dem Kolloidgemisch ca. 10 Proz. konzentrierte Schwefelsäure zu, so ballt sich der Niederschlag sogleich zusammen und läßt sich gut dekantieren. Er besitzt eine rotbraune Farbe, die je nach der ursprünglich zugesetzten Menge an kolloidem Silber variiert. Behandelt man nun diesen Niederschlag mit Salpetersäure, so löst sich Silber auf und zurück bleibt ein intensiv rotviolett gefärbtes Photobromid, welches gegen konzentrierte Salpetersäure vollständig widerstandsfähig ist. Wie Schwefelsäure verhalten sich auch andere Elektrolyte, auch stärker verdünnte Salpetersäure. Sobald diese Elektrolyte ein Zusammentreten der kolloiden Teilchen veranlassen, tritt auch bereits ein Farbenumschlag ein; solange die Lösungen aber noch nicht direkt ausgeflockt sind, löst Salpetersäure noch das ganze Silber unter Zurücklassung reinen Bromsilbers heraus. Auch Chlorsilber bleibt neben Silber unverändert, solange der Hydrosolzustand des Haloides gewahrt bleibt, d. h. solange man in genügend starker Verdünnung und unter Ausschluß von Elektrolyten arbeitet. Da aber das kolloide Chlorsilber viel leichter freiwillig ausflockt als das Bromsilber, und andererseits auch das Photochlorid widerstandsfähiger ist gegen Oxydationsmittel, so entsteht auch das Photohaloid aus $AgCl + Ag$ schon, sobald nur eine Ausflockung des Gemisches beginnt. Günther erhielt (a. a. O. S. 27) wie schon oben erwähnt, sein „Ag_2Cl“ durch Zusatz kolloiden Silbers zu der bereits als eine „feine Milch“ ausgefällten Chlorsilber-Suspension, indem er in relativ großer Konzentration und mit überschüssigen Cl-Ionen arbeitet. Günther schließt aus dieser Reaktion, „daß freies Silber neben Chlorsilber für längere Dauer nicht beständig ist, sondern sich mit ihm zu Ag_2Cl umsetzt.“

Carey Lea verwendet zu seinem analogen Versuche (l. c. S. 29) frisch ausgefälltes feuchtes Chlorsilber, mit welchem sich, wenn

nicht besondere Gelformen desselben vorliegen, wie wir weiter unten sehen werden, in der Tat kolloides Silber bei kurzem Kochen oder längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur verbindet. Das von ihm verwendete Silber bezeichnet Carey Lea kurz als „metallisches Silber in feinem Pulver,“ so daß aus seinen Angaben nicht mit Sicherheit zu ersehen ist, wie er das Silber für diesen Versuch herstellte. Da es für die Auffassung jenes eigenartigen Verbindungsvorganges von AgCl mit Ag von großer Bedeutung ist, in welcher Form die beiden Komponenten vorliegen müssen, und aus den oben beschriebenen Versuchen hervorgeht, daß das Haloid nicht als Sol, sondern als Gel vorhanden sein muß, so fragte es sich noch, in welcher Form sich das Silber mit dem Haloid verbindet. Fällt man das Carey Leasche Dextrinsilber mit verdünnter Schwefelsäure aus, wobei es grauschwarz wird, so geht es (nach gutem Waschen) auch noch die Verbindung mit Chlorsilber ein. Kocht man aber dieses Silber einige Zeit, wobei es eine sehr helle Farbe annimmt, oder fällt die Ferrozitratreduktion von Carey Lea (in der das Schutzkolloid Dextrin fehlt) mit verdünnter Schwefelsäure aus, wobei sogleich sehr helles Silber entsteht, so verbindet sich das Silber gar nicht mehr mit dem Chlorsilber. Da das aus der Dextrinmischung mit verdünnter Säure in der Kälte niedergeschlagene schwarze Silber trotz seiner völligen Ausflockung, die ein leichtes Abfiltrieren gestattete, nach kurzer Behandlung mit verdünntem Ammoniak sich wieder völlig zu kolloidem Silber löste (peptisierte), so lag also in diesem Niederschlag eine noch ausgeprägt kolloide Gelform des Silbers vor. Man geht wohl nicht fehl in der Annahme, daß auch bei Carey Lea ein derartiges Hydrogel unter seinem „metallischen Silber in feinem Pulver“ zu verstehen ist, da es mir bei zahlreichen Versuchen mit wirklich „unlöslichen“ Silberreduktionen nicht gelang, die Vereinigung mit Chlorsilber zu erzielen, die sich nach Herauslösung des unverbundenen Silbers mit Salpetersäure als meist rosenrot gefärbtes Photochlorid bemerkbar macht. Auch Heyer[1]) versuchte nach Analogie der Darstellung des Silberfluorürs nach Guntz die Bereitungsmethode von Ag_2Cl aus AgCl und Ag. Er erwärmte mehrere Stunden lang AgCl + Ag mit Wasser bei Lichtausschluß, ebenso eine Lösung von AgCl in Ammoniak mit Ag und über-

1) Friedrich Heyer, Untersuchungen über das hypothetische Silbersubchlorid. Inaug.-Diss. Leipzig 1902, S. 50.

schüssigem Chlorsilber. In jedem Falle entstand nur ein Gemenge von weißem Chlorsilber mit grauem Silber[1]).

Die Analogie, welche Carey Lea in der Verbindung des „Subchlorides" mit dem Normalchlorid zu den Farblacken findet, zeigt sich in der „Anfärbung" des Chlorsilbergels mit kolloidem Silber in besonders überzeugender Weise. Wir haben hier wieder ein Beispiel für die namentlich durch die Untersuchungen von Zsigmondy[2]) und Biltz[3]) geklärte Auffassung des Färbevorganges mit anorganischem Material. Zsigmondy beobachtete zuerst, daß kolloides Gold gebeizte Wolle anfärbt und mit frisch gefällter Tonerde einen rot gefärbten Lack bildet, und Biltz wies nach, daß einerseits sich die tierische und pflanzliche Faser (Seide, Wolle, Baumwolle) mit anorganischen Kolloiden (Selen, Gold, Vanadinoxyden, Molybdänblau, Arsen- und Antimonsulfid usw.) anfärben läßt, andererseits aber auch die Faser durch ein anorganisches Hydrogel (Al_2O_3, ZrO_2, Fe_2O_2, SnO_3) ersetzt werden kann, ohne daß der quantitative Verlauf der Adsorption von Farbstoffen geändert wird. Biltz hat auch sowohl Baumwolle wie das Hydrogel des Aluminiumoxyds mit kolloidem Silber (Kollargol) anfärben können (s. S. 254), so daß auch eine Anfärbung der Hydrogele der Silberkolloide mit kolloidem Silber von vornherein nicht unwahrscheinlich war. Zum mindesten ist die Leasche Annahme einer Bildung von Subhaloid beim bloßen ruhigen Stehen des Chlorsilbers mit dem kolloiden Silber bei Zimmertemperatur, also eine wirkliche Reduktion des Chlorides durch das Ag, a priori außerordentlich viel unwahrscheinlicher. Bei der Bildung der Photohaloide durch gleichzeitiges Ausfällen der kolloid gelösten Komponenten (AgCl oder AgBr + Ag) durch Elektrolyte kann es sich wohl erst recht nur um eine Adsorptionsverbindung von Halogensilber und Silber handeln, da durchaus nicht einzusehen ist, wie ein Subhaloid entstehen sollte, wenn das Gemisch der beiden Kolloide AgBr und

1) Vgl. dagegen K. Sichling (Zeitschr. physik. Chem., Bd. LXXVII (1911), Heft 1) der aus Chlorsilber und kristallisiertem Silber bei erhöhtem Druck Photochlorid erhielt. Sichling kommt aber auf Grund eingehender Potentialmessungen und elektrometrischer Löslichkeitsbestimmungen zu dem Ergebnis, daß die Photohaloide einphasige Systeme, feste Lösungen zwischen Chlorsilber und amorphem Silber sind.

2) Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", Jena 1905.

3) Nachr. d. k. Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, Mathem.-physikal. Kl. 1904, Heft 1, und 1905, Heft 1; ferner auch Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1904 272 u. 1905, 521 u. 522.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Ag durch verdünnte Säuren oder Neutralsalze ausgeflockt wird. Eine schon an sich aus chemischen Gründen unwahrscheinliche Reduktion ist wohl ganz besonders bei dem so schwer reduzierbaren Jodsilber ausgeschlossen, welches auch mit kolloidem Silber besonders leicht ein Photojodid bildet. Ferner spricht auch die Abhängigkeit des Anfärbungsvermögens der Silberhalogenide von dem physikalischen Zustande derselben, endlich die Allgemeinheit der Reaktion (Photorhodanid und Photozyanid[1]) für die Adsorptionsnatur der Photosalze.

Schon die Forschungen von Zsigmondy[2]) und von Lorenz[3]) drängen zu der durch die Untersuchungen des Verfassers zuerst experimentell bestätigten Annahme, daß die vermeintlichen Subhaloide kolloide Verbindungen von Halogensilber und Silber sind. So bieten die außerordentlich verwickelten Reaktionen des vermeintlichen Silbersubbromides, die Eder in seiner oben wiedergegebenen Arbeit über das latente Lichtbild, sowie auch der Verfasser in zahlreichen Studien mitteilte, einen bemerkenswerten Beleg für den Satz Zsigmondys (a. a. O. S. 57): „Ein Gemenge von kolloidalen Körpern kann sich unter Umständen wie eine chemische Verbindung verhalten und die Eigenschaften (d. i. das Verhalten gegen Reagenzien) des einen Körpers können in solchen Gemengen durch diejenigen des anderen verdeckt werden.“ Zsigmondy ist der Ansicht, daß die schon von Kirchhoff und Bunsen, Rose und anderen beschriebenen „Subhaloide“ der Alkalien, ferner aber auch „alle Körper, bei denen der eine Bestandteil ein Metall, der andere ein kolloides Oxyd, ein kolloides Salz oder sonst ein Schutzkolloid ist“, auch speziell Silberoxydul und dessen Salze kolloide Lösungen der Metalle sind. „Es hieße aber die Zahl der scheinbaren chemischen Verbindungen ins unendliche vermehren, wenn man jeden derartigen Körper (es handelt sich hierbei um die verschiedenen Zinnsäuren) als besonderes Hydrat oder als besondere allotrope Modifikation der Zinnsäure beschreiben wollte, und dennoch wird heute ähnliches bei andern kolloiden Niederschlägen vielfach gemacht[4]).“

1) Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. f. 1908, S. 15.

2) R. Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide,“ Jena 1905.

3) Rich. Lorenz, „Die Elektrolyse geschmolzener Salze“, Halle 1905. II. Teil. Spätere Arbeiten von R. Lorenz u. W. Eitel über Metallnebel, Zeitschr. f. anorgan. Chem. Bd. 91 (1915) S. 57; ferner R. Lorenz u. K. Hiege, ebenda Bd. 92 (1915) S. 27. S. auch Referat in Eders Jahrb. f. 1921, S. 279. S. auch dieses Buch S. 313.

4) Zsigmondy, a. a. O. S. 59.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

In seinen interessanten Untersuchungen über die Elektrolyse geschmolzener Salze, speziell die sogenannte Metallnebel hat auch R. Lorenz (a. a. O. S. 64) dem latenten Lichtbilde, dessen stoffliche Identität mit den Photohaloiden ja schon Carey Lea klar war (s. S. 165), eine Betrachtung gewidmet, das er, ebenso wie die Färbung der Salze durch Kathodenstrahlen, als eine feste Lösung von freiem Metall in dem Salze aufzufassen sehr geneigt ist. Bezüglich der Photohaloide äußert sich Lorenz in besonders bemerkenswerter Weise, da seine Meinung durch spätere Versuche des Verfassers völlig bestätigt erscheint. „Wenn man bedenkt," sagt Lorenz, „daß Kolloide in so hohem Maße befähigt sind, andere Substanzen auf ihrer Oberfläche zu kondensieren, so kann man zweifelhaft werden, ob es wirklich nötig ist, in den Photochloriden Silberchlorür anzunehmen. Denkt man sich in einer kolloidalen Silberlösung teilweise kolloidales Chlorsilber gebildet, so wird dieses sofort die kolloidalen Silberteilchen auf seiner Oberfläche kondensieren. Van Bemmelen hat an anderen kolloidalen Systemen bekanntlich den fundamental wichtigen Satz gezeigt: daß es Verbindungen gibt, die nicht nach dem Äquivalentgesetz zusammengesetzt sind, hingegen auf Absorption oder Agglutination in unbestimmten Verhältnissen beruhen. Derartige Verbindungen zwischen kolloidalem Silber und Chlorsilber könnten die Photohaloide sein."

Wie wir oben gesehen haben, hat Carey Lea sich über die Natur seiner Photohaloide in der Hauptsache bereits die von modernen Autoren gehegte Vorstellung gemacht. Er hebt, wie im weiteren Verlaufe dieses Kapitels noch ausgeführt werden wird, die Analogie der Verbindungsart seiner Photohaloide in nicht stöchiometrischen Verhältnissen mit den Farblacken vielfach hervor, er kennt die starke Adsorptionsfähigkeit sowohl der Silberhaloide wie des Silbers selbst, nur plagt er sich noch mit der Hypothese, daß es absolut Subhaloide sein müssen, die sich mit dem Normalsalze verbinden sollen. Um dieses zu verstehen, muß man sich vergegenwärtigen, daß Lea seine Untersuchung über die Photohaloide im Jahre 1887 schrieb, während er seine scharfsinnigen Arbeiten über das „allotrope" Silber erst zwei Jahre später zum Abschluß brachte. Dem spekulativen Geiste dieses seltenen Mannes konnte aber zu der Zeit, als er in seinem kolloiden Silber tausend reiche Anregungen fand, es doch nicht ganz verhüllt bleiben, daß in seinen Photosalzen etwas ähnliches vorborgen sein müßte wie in

seinem kolloiden Metalle und wir finden dementsprechend auch einige Andeutungen in diesem Sinne in seinen Werken.

So sagt Lea (l. c. S. 103) „daß ein merkwürdiger Parallelismus besteht zwischen der Wirkung dieser Kräfte auf diese allotropischen Formen und deren Wirkung auf die Silberhaloide, welcher anzeigt, daß es nicht unwahrscheinlich ist, es könne sich in diesen Haloiden Silber in allotropischer Form vorfinden.“ Ferner a. a. O. S. 129:

„daß die Silberhaloide durch dieselben Agenzien ähnlich beeinflußt werden. Daß ein bemerkenswerter Parallelismus zu finden ist zwischen den Wirkungen, besonders wenn wir in Betracht ziehen, daß bei den Haloiden die Einwirkung etwas gehemmt ist durch die starke Affinität, welche die Halogene für atomisches Silber zeigen. Wir haben daher gerechtfertigten Grund, anzunehmen, daß in den Silberhaloiden Silber von allotropischer Form existiert;“ endlich ist besonders interessant folgende Stelle (a. a. O. S. 146):

„Diese Tatsachen führen zu der Frage, ob das Silber als Subsalz in der allotropischen Form vorkommt? Es gibt gewisse Fakta, welche diese Annahme unterstützen, besonders die sehr reiche und mannigfaltige Färbung der Subsalze, die den fast unbegrenzt zahlreichen Farben des allotropischen Silbers entspricht, während normale Silbersalze, die mit farblosen Säuren hergestellt werden, meistens ganz farblos sind.“

Wenn man von diesen das wahrscheinlich Richtige vermutenden Äußerungen Leas absieht, so finden wir ihn immer in der Subhaloidhypothese befangen. Hierbei ist es auffallend, daß Carey Lea an mehreren Stellen als erwiesen annimmt, daß das reine Subchlorid von Salpetersäure leicht zersetzt würde. So sagt (l. c. S. 17) er: „Wenn man nun bedenkt, daß kalte verdünnte Salpetersäure frisch bereitetes Silberchlorür unmittelbar zerstört,“ ferner: „ich behandle das Photochlorid mit heißer verdünnter Salpetersäure, um freies Silber und ungebundenes Subchlorid zu beseitigen,“ weiter S. 23: „Wenn frisch bereitetes und noch feuchtes Silbersubchlorid mit Salpetersäure behandelt wird, entsteht ein scharfes Aufbrausen und es entweichen rote Dämpfe von Untersalpetersäure; dabei entsteht sofort die rote Färbung des Photochlorides und die Reaktion ist beendigt.“

Es ist mir nicht gelungen, Anhaltspunkte dafür zu finden, warum Carey Lea es für notwendig hält, außer dem metallischen Silber bei den verschiedenen Reaktionen noch das Vorhandensein eines in Salpetersäure ebenfalls löslichen unverbundenen Subchlorides anzunehmen, da die Annahme eines Subchlorides anstatt Silber nur solange wenigstens den Wert einer Arbeitshypothese haben kann, als man das Subchlorid für unlöslich in Salpetersäure hält. Wenn man mit Lea die Widerstandfähigkeit des Subchlorides gegen Oxydationsmittel erst durch die Vereinigung mit dem Normalchlorid nach Art der Farblacke erreicht sehen will, so kann man gewiß diese Aufgabe seiner Löslichkeitsverhältnisse ebensogut dem metallischen Silber zuerkennen. Es ist jedoch nicht ganz unwahrscheinlich, daß auch bei den Studien Carey Leas jene von mir aufgedeckte Quelle zahlreicher Widersprüche unter den verschiedenen Autoren über die Photochemie der Silberhaloide[1]) mitgespielt hat, nämlich der enorme Einfluß der Korngröße oder richtiger, „kolloidchemisch" gesprochen, der physikalische Zustand der betreffenden Gel- bzw. Solformen der Silbersalze.

Wie schon aus dem oben S. 167 beschriebenen Versuchen hervorgeht, wird das beim Beginn des Zusammentretens der kolloiden Teilchen eines Gemisches der Hydrosole von AgBr und Ag unter dem Einflusse von Elektrolyten entstehende, noch äußerst feinkörnige, aber schon rötlich gefärbte Photobromid von konzentrierter Salpetersäure noch wieder in reines Bromsilber umgewandelt. Bei Chlorsilber tritt die gleiche Erscheinung auf, doch liegt die Größengrenze der noch kolloid gelösten Teilchen, oberhalb deren Salpetersäure das Photochlorid nicht mehr entfärbt, erheblich niedriger. Die Photohaloide sind also in sehr feinkörnigem Zustande nicht widerstandsfähig gegen die Oxydation, sondern erlangen diese Eigenschaft erst, wenn die Gelbildung eintritt, was ganz in Übereinstimmung mit den Forschungen van Bemmelens und anderer über die Natur der Gele steht.

Auch mit früheren Befunden bei Brom- und Chlorsilberemulsionen steht jene Abhängigkeit des physikalischen Zustandes der Photohaloide in bestem Einklang. Aus der Tatsache, daß die photochemische Färbung auf Emulsionen von kolloidem Halogensilber durch Oxydationsmittel leicht und völlig ausgebleicht wird, während

1) Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme", S. 62 u. f.

sie auf Emulsionen mit größerem Korn auch bei längerer Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure bei Siedetemperatur unverändert bleibt, hatte ich geschlossen, daß bei der Belichtung in jedem Falle zwar Silber entsteht, daß dieses sich aber je nach der Korngröße des Halogenides in anderen Verhältnissen der festen Lösung befindet; daß nämlich mit zunehmender Korngröße das Silber sich durch eine größere Menge von festem Lösungsmittel „verdünnt" vorfindet und damit größere Resistenz gegen chemische Agenzien erlangt. Für die Richtigkeit dieser Hypothese spricht schlagend der folgende Versuch.

Platten mit kolloider Bromsilbergelatine wurden unter 5 proz. Nitritlösung bis zur intensiven Färbung dem Tageslicht ausgesetzt. Die Färbung wurde in 2 proz. Chromsäure, Salpetersäure usw. momentan völlig ausgebleicht. Löst man aber die gefärbten Schichten vom Glase ab und kocht sie mit verdünnter Schwefelsäure, bis das Photobromid ausflockt, so ist dieses auch beim Kochen gänzlich widerstandsfähig gegen Salpetersäure.

Es ist also nicht notwendig, daß das bei der Belichtung entstehende Silber sich schon während der Belichtung innerhalb eines größeren Molekülkomplexes vorfindet, um seine chemische Widerstandsfähigkeit zu erlangen, sondern der Zusammentritt der kolloiden Teilchen nach der Belichtung zu einem Gelgerüst hat denselben Erfolg. Durch die Ausflockung des belichteten kolloiden Bromsilbers kann nun die rein chemische Natur des Belichtungsproduktes wohl nicht verändert werden. Das mit dem belichteten Bromsilber ganz gleiche Verhalten des ohne Mitwirkung des Lichtes erhaltenen Photobromides aus AgBr + Ag vor bzw. nach der Ausflockung, wobei außer AgBr doch gewiß nichts anderes als Ag vorliegen kann, beweist nun wohl zwingend, daß auch das Belichtungsprodukt nur Ag sein wird, welches in der Tat, wie Lea von seinem „Subhaloid" annimmt, durch Verbindung mit dem Chlorsilbergel „seine charakteristische Unbeständigkeit" gegen Salpetersäure verliert, wobei das so außerordentlich beständige „Photohaloid" entsteht, das wir also als eine Adsorptionsverbindung von AgBr mit Ag auffassen müssen [1]).

1) Nach K. Schaum (Zsigmondy-Festschr. Ergänzungsbd. der Koll. Ztschr. Bd. 36, S. 202 (1925) wurde auch durch Messungen der Dielektrizitätskonstanten

Eine wertvolle Stütze für die Auffassung der Photohaloide als Adsorptionsverbindungen von Halogensilber mit Silber fand ich auch in der Tatsache, daß Chlor- und Bromsilber auch von kolloidem Golde angefärbt werden, und daß auch das Gold in diesen Adsorptionsverbindungen seine normale Löslichkeit in Königswasser verliert. Besonders das Chlorsilberhydrosol wird durch kolloides Gold prachtvoll rot gefärbt. Das Gemisch der Hydrosole wurde mit Schwefelsäure heiß gefällt und gewaschen; die Niederschläge zeigen alsdann eine graublaue Farbe. Zur Prüfung auf wirklich eingetretene Anfärbung im Sinne der Erscheinung bei den Photohaloiden mußte ein Lösungsmittel gesucht werden, welches das nur beigemengte Gold löste und eventuell die Adsorptionsverbindungen intakt ließ. Königswasser in der gewöhnlichen Konzentration ließ sich nicht verwenden, da die konzentrierte Salzsäure in diesem Gemisch sofort das Halogensilber löste. Mit verdünntem Königswasser gelang die Reaktion jedoch glänzend. (3 Vol. konz. $HCl + 1$ Vol. konz. $HNO_3 + 6$ Vol. H_2O.) Zum Vergleich für sich allein aus der kolloiden Goldlösung durch Schwefelsäure ausgefälltes reines Gold löste sich bei 70—80° glatt in dem verdünnten Königswasser, während die Adsorptionsverbindungen nur einen Teil des Goldes verloren, wobei die blaugraue Farbe in eine graugrüne überging, die besonders bei Chlorsilber sehr intensiv war und die auch bei längerem Kochen mit Königswasser nicht verloren ging.

Die Ansicht Carey Leas, daß die Vereinigung der Silberhaloide gerade mit Chloriden ein Analogiebeweis dafür sei, daß auch die Photohaloide feste Verbindungen der „Subhaloide" mit den Normalhaloiden seien, ist also hinfällig. Vielmehr liefert die so außerordentliche Widerstandsfähigkeit der Adsorptionsverbindungen der Silberhaloide mit kolloidem Silber und mit kolloidem Golde den überzeugendsten Beweis, daß wir zur Erklärung des Verhaltens der Photohaloide und damit auch des latenten Lichtbildes keinerlei hypothetische „Subhaloide" anzunehmen, sondern daß wir nur mit Silber zu rechnen brauchen, das, wie in zahlreichen andern Fällen von Adsorptionsverbindungen, seine normale Löslichkeit verloren hat, einerlei, ob es durch Lichtwirkung in den Silber-

---

(Dissertation von R. Feick, Gießen 1924) aufs neue die Adsorptionsnatur der Photohaloide nachgewiesen. Vgl. die während der Drucklegung dieses Buches erschienene Arbeit von R. Feick und K. Schaum, Z. wiss. Phot. **23** (1925). S. 389.

haloiden entstanden ist oder auf eine der zahlreichen Arten gebildet wurde, die uns der Forscherfleiß Carey Leas kennen gelehrt hat.

Unterwirft man die zahlreichen Darstellungsmethoden der Photohaloide, die Carey Lea in seinen schönen Untersuchungen angibt, einer Betrachtung unter dem Gesichtspunkte, ob auch sie die analoge Auffassung ihrer Bildung als einer Adsorptionsverbindung von Normalhaloid mit Silber zulassen, so gelingt dieses bei den meisten derselben ohne Schwierigkeit. So lassen sich alle Darstellungsmethoden, bei denen Halogensilber reduziert oder kolloides Silber mit Salzsäure usw. behandelt wird, ungezwungen von jenem Gesichtspunkte aus verstehen, und der allgemeine Satz Carey Leas (a. a. O. S. 30), „man kann ohne Übertreibung behaupten, daß die Zahl der Reaktionen, welche zur Bildung von Photochlorid führen, weitaus größer ist als jene, welche die Entstehung von normalem Silberchlorid herbeiführen,“ erscheint hiernach ganz begreiflich, weil bei allen jenen Reaktionen Chlorsilber und Silber nebeneinander, und zwar in besonders geeigneter Form vorhanden sind. Auch die Darstellungsmethode von Silberphotochlorid durch Reduktion von Chlorsilber mit unterphosphorigsaurem Natron (a. a. O. S. 49), welche speziell Carey Lea „in den Stand setzte, einen Schlüssel zu finden, um das große Geheimnis des latenten Bildes einigermaßen zu enthüllen“, läßt sich als Reduktion des Chlorsilbers zu Silber, welches mit dem unreduzierten AgCl zu Photochlorid zusammentritt, ohne Zwang erklären. Beim längeren Kochen von ausgefälltem Chlorsilber mit konzentrierter Natriumhypophosphitlösung erzielte auch Lea „völlige Reduktion zu metallischem Silber“. Im übrigen erbringt er durch eine Reihe von scharfsinnigen Versuchen den Beweis, daß die Wirkung des Hypophosphites auf die Silberhaloide durchaus mit der des Lichtes gleichartig ist.

Diese Gleichartigkeit der Wirkungsweise von Hypophosphit und Licht erstreckt sich auch auf ein gleiches Verhalten des latenten Eindruckes auf allen drei Silberhaloiden gegen Salpetersäure und Alkalihaloide; auch in der solarisierenden Wirkung kann das Licht scheinbar durch das unterphosphorigsaure Salz ersetzt werden usw. Da aber die Annahme Carey Leas, daß das Hypophosphit zuerst Subhaloid bilde, als nicht begründet bezeichnet werden muß, so lassen sich seine Resultate über die Natur des latenten Lichtbildes in diesem Abschnitte seiner Untersuchungen ebensogut mit der An-

nahme von adsorbiertem Silber vereinigen[1]). Das gleiche trifft zu bei den Experimenten Leas im II. Teil seiner Arbeit (l. c. S. 45). Hier werden eine Reihe von Silbersalzen (Oxalat, Phosphat, Karbonat, Tartrat usw.) für sich belichtet, dann mit Salzsäure und darauf mit Salpetersäure behandelt und alle ergeben gefärbte Photochloride, d. h. das durch das Licht reduzierte Silber vereinigt sich mit dem Chloride zu der beständigen Adsorptionsverbindung.

Die genannten Silbersalze benutzt Carey Lea auch zu einer instruktiven Versuchsreihe, die er als „Übertragung des latenten Bildes“ (a. a. O. S. 58) bezeichnet. Er erzeugt Schichten von jenen Silbersalzen, die er unter einem Negativ belichtet, darauf mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure behandelt und findet dann, daß sich latente Bilder entwickeln lassen. Daraus zieht Lea folgenden Schluß:

„Es erscheint daher erwiesen, daß die Lichtwirkung auf alle Silbersalze, von welchen ein solches Bild übertragen werden kann, durchaus ähnlich sein muß der Lichtwirkung auf Silberhaloide. Und daraus folgt der wichtige Schluß, daß alle derartigen Silbersalze fähig sein müssen, Subsalze zu bilden, denn sonst könnte das Bild unmöglich übertragen werden.“

Wie schon oben angedeutet wurde, haben neuere Forschungen nun die Existenz von Silberoxydul und seinen Sauerstoffsalzen als unbegründet erwiesen und dargetan, daß es sich bei den vermeintlichen Silbersubsalzen stets um kolloides Silber gehandelt hat[2]). Auch bei den Leaschen „Übertragungsversuchen“ kommt man mit der Annahme von Ag völlig aus. Bei der Belichtung der Silbersalze wird sich stets Silber in einer reaktionsfähigen, mehr oder weniger kolloiden Form bilden, welches auch bei dem von mir nachgeprüften Oxalat und Phosphat nach starker Schwärzung im Lichte sehr leicht löslich in Salpetersäure war. Behandelt man ein derartiges Gemisch von z. B. Silberoxalat und dem durch Belichtung aus ihm entstandenen Silber mit Salzsäure, so bildet sich wiederum Chlorsilber, welches mit einem Teil des reduzierten Silbers Photochlorid bildet. Erst die Überführung in das in unbelichtetem Zustande gegen Entwickler relativ widerstandsfähige Haloidsalz ge-

1) Wie in dem Kapitel über den latenten Schleier (S. 345) ausgeführt wird, beruhen übrigens die Arbeiten Leas über die Wirkung des Hypophosphites auf einer zweifelhaften Grundlage.

2) Lottermoser, „Anorganische Kolloide“, Stuttgart 1901, S. 35 u. f.; ferner Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide“, Jena 1905, S. 59.

stattet den Entwicklungsprozeß, während die leicht reduzierbaren Oxalate usw. sich nicht wesentlich verschieden rasch entwickeln, ob sie belichtet sind oder unbelichtet. Daraus erklärt sich auch das von Lea (a. a. O. S. 59) beschriebene Experiment, dem er eine besondere Beweiskraft für seine Anschauung zuschreibt. Er belichtet ein mit einem beliebigen Silbersalze (nicht Haloiden) präpariertes Papier und macht dann mit einem in Halogenwasserstoff getauchten Glasstabe eine Zeichnung darauf. Alsdann badet er das Papier in Salpetersäure und erhält bei der Entwicklung die Zeichnung schwarz auf weißem Grunde.

Bei der so besonders wichtigen Darstellungsmethode der Photohaloide durch direkte „Anfärbung" der Normalhaloide mit kolloidem Silber ist auch der physikalische Zustand des Silberhaloides von großer Bedeutung, wie a priori zu erwarten war. Wir sahen bei der Besprechung der Peptisation der Silberhaloidsalze (S. 87), daß die Fähigkeit des ausgefällten Brom- und Jodsilbers, unter dem Einflusse der entsprechenden Halogensalze oder von Ammoniak bei Gegenwart von Gelatine zu homogenen Emulsionen peptisiert zu werden, in hohem Grade von der Beschaffenheit der Gele abhängig ist. Wir müssen also, wie bei anderen Körpern, die in kolloider Form existieren, auch bei den Silberhaloiden unterscheiden zwischen eigentlichen Gelen und denjenigen ebenfalls amorphen Modifikationen der chemisch gleich zusammengesetzten Körper, die der bei der Peptisierung stattfindenden Molekülkomplexverkleinerung nicht mehr zugänglich sind, weil ihnen die eigentümliche Mikrostruktur der Gele abgeht. Die Gele des Jod- und Bromsilbers verhalten sich nun auch ganz verschieden gegen die Anfärbung durch kolloides Silber, je nachdem das Haloidsalz frisch ausgefällt oder einige Minuten lang gekocht ist; die gekochten Haloide ließen sich nur ganz schwach anfärben, während die unter ganz gleichen Verhältnissen erzeugten nicht gekochten Niederschläge sich intensiv rot- und blauviolett färbten.

Auch die a. a. O. beschriebenen andern Einflüsse bei der Entstehung der Niederschläge von Brom- und Jodsilber, welche die nachfolgende Peptisation innerhalb der Gelatine verhinderten, machen sich in deutlichster Weise bei der Anfärbung mit kolloidem Silber geltend. Hierbei erstreckt sich die Parallele auch auf das Chlorsilber, dessen völlige Peptisation mir allerdings nicht gelungen ist.

Die Anfärbungsmöglichkeit aller drei Silberhaloide mit kolloidem Silber zu Photohaloid, d. h. zu der gegen Salpetersäure beständigen Adsorptionsverbindung, wird so gut wie vollständig aufgehoben, wenn die Niederschläge mit „Silberoxydammoniak" erzeugt wurden. Wie bei der Peptisation bei Gegenwart von Gelatine bedarf das Bromsilber nur weniger Minuten zur Umwandlung in die nicht mehr erheblich anfärbbare Form, während das Jodsilber hierzu etwa eine Stunde gebrauchte; Chlorsilber erlitt hingegen die Veränderung durch das Ammoniak wieder in kurzer Zeit. Auch die Anfärbung durch wirkliche Farbstoffe, wie z. B. durch Erythrosin, hängt außerordentlich von der Gelstruktur des Bromsilbers ab, wodurch sich auch wohl die notorisch sehr verschiedene Neigung verschiedener Emulsionen zur optischen Sensibilisierung herleiten mag.

Es verdient hier erwähnt zu werden, daß die durch direkte Anfärbung der Gele von Jod- und Bromsilber mit kolloidem Silber gewonnenen „Photosalze", die nach

der erforderlichen Behandlung mit Salpetersäure recht grobkörnig sind, unter dem oben geschilderten Einflusse peptisierender Halogen-Ionen sich in Gelatine auch zu feinen Emulsionen verteilen ließen. Der Vorgang vollzieht sich nicht so rasch wie bei der Peptisation der ungefärbten Salze; so war für Photobromid meistens eine halbe, für Photojodid anderthalb bis zwei Stunden bei einer Temperatur von 40—50° erforderlich. (Näheres S. 201.) Für Experimente mit den auch rein photographisch interessanten Photohaloiden ist diese Methode zur Gewinnung dieser Verbindungen in sehr fein verteilter homogener Form wertvoll. Bei Chlorsilber gelang es mir, eine direkte Emulgierung seines Photosalzes zu erreichen, was bei den andern Photohaloiden anscheinend nicht möglich ist.

Versucht man die direkte Anfärbung des Chlorsilbers mit kolloidem Silber innerhalb der Gelatine zu vollziehen, so stößt man zunächst auf die Schwierigkeit, daß bei Verwendung von nur wenig Gelatine das zur Chlorsalzgelatine gesetzte Silberhydrosol ausflockt, bei stärkerer Gelatinekonzentration aber auch das Chlorsilber, selbst bei Verwendung von Silberoxydammoniak, zu feinkörnig und das Silber kolloid gelöst bleibt. Unter diesen Umständen tritt keine Vereinigung von AgCl und Ag ein, weil hier die oben S. 167 geschilderten Verhältnisse ins Spiel treten.

Nun wird das Carey Leasche Dextrinsilber durch Silbernitrat in einer durch Ammoniak leicht wieder peptisierbaren Form niedergeschlagen. Zu Silberoxydammoniak läßt sich daher das Silberhydrosol zumischen, ohne auszuflocken. Aber das so als Kolloid gewissermaßen „gefangene" Silber blieb beim Zusatze zur Chlornatriumgelatine auch im Solzustande; die Gelatine „schützte" vor der Vereinigung mit dem emulgierten Chlorsilber. Zum Ziele gelangte ich endlich, indem ich die Ausflockung von AgCl + Ag gleichzeitig eintreten ließ durch Zusatz von größeren Mengen Schwefelsäure zur Gelatinelösung.

Es wurden folgende Lösungen hergestellt:

a) 5 g Gelatine + 200 ccm Wasser + 10,5 g NaCl; hierzu wurde eine Mischung von 100 ccm Wasser + 40 ccm konz. Schwefelsäure gegeben.

b) 30 g Silbernitrat + 200 ccm Wasser + NH_3 (spez. Gew. 0,91) bis zur Klärung; hierzu wurden 30 ccm der durch Ausfällen mit Alkohol von der Hauptmenge der Elektrolyten befreiten Leaschen Dextrinsilberlösung (mit 5 Proz. Ag) gegeben.

Lösung b) von 20° C. wurde in die 60° warme Lösung b) gegossen und ergab eine homogene, hellbraungefärbte Emulsion, deren Korngröße sich mikroskopisch ähnlich der einer Diapositivplatte erwies. Fügt man dieser Emulsion eine Lösung von 60 g Gelatine in 200 ccm Wasser zu, so läßt sich dieselbe nach dem Erstarren in gewöhnlicher Weise auswaschen und auf Glas gießen. Diese hellbraungefärbten Platten werden beim Baden in Chromsäure, Salpetersäure, Eisenalaun, Eisenchlorid, Kupferchlorid oder Persulfat leicht von dem überschüssigen nur beigemengten Silber befreit und liefern schöne, rosarot bis hellila gefärbte Photochloridgelatine, welche dann gegen die Oxydationsmittel und die Chloride beständig ist. Man kann den Prozeß der Herstellung dieser Platten vereinfachen, wenn man das überschüssige Silber schon vor dem Auswaschen der Emulsion entfernt. Als Mittel hierzu eignet sich am besten das Ammoniumpersulfat, von dem man nach Zusatz der konzentrierten Gelatinelösung 20 g zufügt. Die hellbraune Emulsion geht dann nach 10—15 Minuten langem Stehen in die schöne Rosafarbe über und kann dann nach dem Erstarren gewaschen und gegossen werden.

Photobromidbildung durch Reifung.

Schon oben S. 174 wurde ein Versuch beschrieben, nach dem es zur Bildung von Photobromid nicht notwendig ist, daß das bei der Belichtung entstehende Silber sich schon während der Belichtung innerhalb eines größeren Molekülkomplexes vorfindet, sondern daß der Zusammentritt der Kolloidteilchen nach der Belichtung zu einem Gelgerüst denselben Erfolg hat.

Gelegentlich anderer Untersuchungen fand ich eine der eben zitierten nicht unähnliche Bildung von Photobromid durch Ostwaldreifung.

Platten mit sogenannter kornloser Emulsion wurden in einprozentiger Natriumnitritlösung gebadet und getrocknet. Sie wurden dann unter der Jones-Skala ein bis zwei Stunden im Sonnenlichte bestrahlt. Es entsteht rotviolett durchsichtiges Silber. Die Platten wurden darauf eine halbe Stunde lang über eine Petrischale gelegt, die mit konzentriertem Ammoniak fast bis zum Rande gefüllt war. Das Bromsilber des Schalenkreises ist dann stark getrübt und das Silber in den Skalenfeldern gelbbraun geworden. Übergießt man nun die Platte mit Chromsäuremischung oder besser mit angesäuerter zweiprozentiger Persulfatlösung, so wird das Silber an denjenigen Stellen, die nicht dem Ammoniakdampf ausgesetzt waren, vollständig weggelöst, während in den durch Ammoniak gereiften Skalenfeldern ein schönes rosarot gefärbtes Photobromid zurückbleibt. Dasselbe Resultat erhält man, wenn man die Schicht anstatt mit Nitrit mit Silbernitrat imprägniert.

Photobromidbildung durch Koagulation mittelst Farbstoffen.

Mischt man ein durch Ionenreaktion in sehr verdünnter Lösung bei geringem Bromsalzüberschuß entstandenes negativ geladenes Bromsilbersol mit einem nach der Carey Leaschen Ferrozitratmethode erhaltenen ebenfalls negativ geladenen Silbersol, so erhält man ein Solgemisch, das in keiner Weise die Neigung zeigt, freiwillig auszuflocken und Photobromid zu bilden. Bei Zusatz von Säuren und Neutralsalzen in verhältnismäßig großer Konzentration flockt indessen das Solgemisch aus und bei der Nachbehandlung des Niederschlages mit Salpetersäure erhält man rot- bis violettgefärbtes Photobromid. (S. S. 167.)

Da nun auch basische Farbstoffe die negativ geladenen Sole sowohl von Bromsilber wie von Silber ausflocken[1]), so erschien es interessant zu versuchen, wie sich die Farbstoffe gegenüber einem Gemisch dieser Sole verhalten würden, zumal

---

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. II. Aufl. Dresden 1921, S. 59.

sich hier wichtige Hinweise für die Deutung des Vorganges bei der Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe ergeben konnten.

Die Solgemische mit verschiedenem Prozentgehalt an kolloidem Silber wurden in der l. c. angegebenen Weise hergestellt. Zu je 500 ccm, enthaltend cca 0,2% AgBr, wurden von den Farbstofflösungen 1 : 2000 5—10 ccm, d. h. 0,5—1% bezogen auf das Bromsilber zugesetzt. Die meisten bassischen Farbstoffe trüben das Solgemisch sofort und nach kurzer Zeit setzt sich ein voluminöser Niederschlag zu Boden. Die Versuche gelangen besonders gut mit Methylenblau, Methylviolett, Tolusafranin, Pinachrom und Pinaflavol (Nitrat). Nach dem Absetzen des Niederschlages wurde dieser kurz abgewaschen und langsam konzentrierte Salpetersäure zugefügt, worauf unter Weglösung des nicht adsorbierten Silbers sich schön rosarotes bis rotviolettes Photobromid bildete.

Wie zu erwarten war, erwiesen sich die sauren Farbstoffe Dijodfluoreszein, Erythrosin, Säuregrün, Rosindulin 2 B und Wollechtblau GL als wirkungslos. Eyrthrosin übte sogar eine ganz besonders starke Schutzwirkung aus, insofern als es wie in verwandten Fällen die Trübung des Solgemisches beim Kochen weitgehend verhinderte.

Wie schon angedeutet, ist der Befund, daß die basischen Farbstoffe auch Photobromidbildung veranlassen, von Bedeutung für die Erklärung der Entwicklungsbeschleunigung durch jene Farbstoffe. Hiernach scheint es, daß die Ursache der Beschleunigung wohl nicht allein auf die Koagulation des Silbers während der Entwicklung zurückzuführen, sondern durch eine Unterstützung der Photobromidbildung zu erklären ist, die ja eine wesentliche Voraussetzung für die normale Entwicklung ist [1]).

Über kristallisierte Photohaloide.

Im Jahre 1910 hat W. Reinders in Delft [2]) wertvolle Studien über die Photohaloide veröffentlicht, die vor allem dadurch ein besonderes Interesse beanspruchen dürfen, daß es Reinders zum ersten Male gelang, Photochloride in kristallisierter Form zu erhalten. Reinders läßt Chlorsilber aus seiner Lösung in Ammoniak kristallisieren und erzeugt Photochlorid entweder durch Belichtung während der Kristallisation, oder durch Zufügung eines Reduktionsmittels (Formaldehyd, Kohlenoxyd) oder endlich durch direkten Zusatz von kolloidem Silber zur Chlorsilberlösung bei Gegenwart von etwas Gelatine als Schutzkolloid. Man erhält auf diese Weise Photochlorid in sehr schön ausgebildeten Kristallen und in den bekannten Farben Gelb, Rot und Blau.

---

1) Lüppo-Cramer, u. R. Ed. Liesegang, Eders Jahrb. 1912, S. 18. Dieses Buch S. 375.

2) „Chemisch Weekblad" 1910, Nr. 46 u. 48. Zeitschr. phys. Chem. 77, 213, 356, 677 (1911); Koll.-Zeitschr. 9, 10 (1911); 10, 36 (1912); 13, 96 (1913.

Die Gewinnung von kristallisierten Photochloriden nach Reinders ist überraschend einfach und sicher. Am leichtesten gelang mir die Herstellung, wenn eine gesättigte Lösung von Chlorsilber in Ammoniak mit einer Spur Gelatine und dann mit kolloidem Silber versetzt und darauf bei Ausschluß von Tageslicht die Lösung in flachen Schalen der Verdunstung überlassen wurde.

Es sei erwähnt, daß bei einigen meiner Präparate ein innerer durch Kristallflächen scharf abgegrenzter Teil der Photochloride rot war, während die weiter darum herumgewachsenen Kristallschichten eine blaue Farbe hatten. Bei längerer Betrachtung im Mikroskop wurden allerdings auch diese Kristalle unter dem Einfluß des Tageslichtes gleichmäßig blau. Gegen konzentrierte Salpetersäure sind die kristallisierten Photochloride auch beim Kochen vollkommen widerstandsfähig. Auch mit kolloidem Golde sowie mit verschiedenen organischen Farbstoffen konnte Reinders gefärbte kristallisierte Silberchloride erhalten. Mit Erythrosin gefärbtes kristallisiertes Chlorsilber hat übrigens schon Karl Kieser[1]) hergestellt, und zwar ebenfalls aus ammoniakalischer Lösung. Erythrosin und Pinachrom fand ich besonders geeignet, um außerordentlich intensiv gefärbte Chlorsilberkristalle zu gewinnen, und es ist von besonderem Interesse, daß auch die mit diesen an sich so leicht zerstörbaren Farbstoffen gefärbten Präparate vollständig resistent gegen kochende Salpetersäure sind. Auch das mit kolloidem Golde rötlich gefärbte Chlorsilber widersteht kochender Salpetersäure, während reines Gold in kolloider Verteilung schon bei kurzem Erwärmen mit Salpetersäure gelöst wird.

Auch kristallisiertes Photobromid erhielt ich nach der Reinders schen Methode durch Verdunsten der ammoniakalischen Bromsilberlösung in Gegenwart von kolloidem Silber mit wenig Gelatine. Die Photobromidkristalle waren aber beträchtlich kleiner als die der Photochloride, auch wurden sie nicht, wie die Photochloride, im Lichte dunkler, sondern sie bleichten zu grauweißer Farbe aus, wie ich dies von den amorphen Photobromiden früher[2]) beschrieb.

---

1) Karl Kieser, Beiträge zur Chemie der optischen Sensibilisation von Silbersalzen, Inaugural-Dissertation, Freiburg 1904, S. 78. Über die Anfärbung von kristallisiertem Quecksilberjodid mit verschiedenen Farbstoffen berichtete ich „Phot. Korr." 1904, S. 21.

2) Phot. Korr. 1909, S. 398. Dieses Buch S. 200.

Zur Photochemie der Photohaloide und Theorie der Poitevinschen Photochromie. (Lüppo-Cramer 1907.)

Die Photohaloide, die, wie wir oben sahen,, aus den Normalhaloiden des Silbers sowohl durch Belichtung wie durch rein chemische Reduktion oder auch durch direkte Adsorption von kolloidem Silber an Halogensilber entstehen können, sind an sich wieder photochemischen Veränderungen unterworfen Sie stellen ja, wie Carey Lea bereits erkannte, die Substanzen dar, auf denen Becquerel, Poitevin u. a. ihre Photochromien erzeugten und man kann das Verhalten der Photohaloide gegen das Spektrum dem Verständnisse näher bringen, wenn man die Adsorption des kolloiden Silbers durch das Halogensilber ganz wie die Anfärbung durch einen Farbstoff auffaßt. Während das reine Chlorsilber in der Hauptsache nur blauviolettempfindlich ist, wird es durch die „optische Sensibilisierung" mit kolloidem Silber je nach den zahlreichen Möglichkeiten der spektralen Absorption dieser Verbindungen für Lichtstrahlen aller Wellenlängen mehr oder weniger sensibel. Die spektrale Empfindlichkeit der Photohaloide ist also unschwer zu begreifen.

Ebenso ist durch die grundlegenden Untersuchungen Wieners[1]) die physikalische Seite der Frage gelöst worden, warum bei der Belichtung der Photohaloide sich das Spektrum in annähernd richtigen Farben abbildet Die Theorie der stehenden Wellen, welche Zenker[2]) zur Erklärung des Zustandekommens der identischen Farben bei allen älteren Photochromien anwenden wollte, wurde durch Wiener auf das Becquerelsche Verfahren beschränkt und für das Poitevinsche und dessen Varianten nachgewiesen, daß es sich um Körperfarben handle. Die Wiedergabe der Beleuchtungsfarbe durch einen Körper erklärt Wiener[3]) in bildlicher Ausdrucksweise treffend durch den Sieg der mit der Farbe des auffallenden Lichtes gleichfarbigen Moleküle im Kampfe mit den andersfarbigen, errungen durch die Fähigkeit, das ankommende Licht am besten zurückzuwerfen

Die Anwendung des Wienerschen Prinzipes zur Photographie in Körperfarben hat sich in den Verfahren von Neuhauß, Worel, Smith[4]) u. a. bekanntlich als bis zu einem gewissen Grade praktisch durchführbar erwiesen Bei diesen „Ausbleichverfahren" wählt man zueinander in der Lichtempfindlichkeit annähernd stimmende, möglichst lichtunechte Anilinfarbstoffe in den drei Grundfarben aus, von denen jeder nur gegen das Licht der eigenen Farbe beständig ist, während er durch die übrigen Farben ausgebleicht wird Es muß also ein Bild in annähernd richtigen Farben auf einem derartigen Gemisch von Farbstoffen entstehen. Findet nun auch wohl der gleiche physikalische Vorgang bei der photo-

---

1) Eders Jahrb. f. 1896, S. 55.

2) W. Zenker, Lehrbuch der Photochromie. Neu herausgegeben von B. Schwalbe. Braunschweig, bei Vieweg 1900.

3) A. a. O., S. 65.

4) Die erste Idee des Farbenausbleichverfahrens ist R. Ed. Liesegang zuzuschreiben (nach J. M. Eder, Gesch. d. Photogr., Halle 1905, S. 448 sowie O. Wiener, „Über Farbenphotogr. u. verwandte naturw. Fragen, Leipzig 1909, S. 66). Weitere Untersuchungen über den Chemismus des Ausbleichverfahrens: Fr. Limmer, Phot. Korr. 1909, der S. 104 a. a. O. auch eine Literaturzusammenstellung gab. Kurt Gebhardt, ebenda. Eine Monographie „Das Ausbleichverfahren" schrieb Fr. Limmer, Halle 1911.

chromatischen Veränderung der Photohaloide statt, so lassen doch sowohl Wiener wie auch andere Forscher auf diesem Gebiete noch die Frage unbeantwortet: „Welcher chemische Prozeß bewirkt den Übergang der Photohaloide von der einen Farbe in die andere?"

Beim Studium der Literatur dieses Gebietes macht man die Beobachtung, daß Poitevin, Becquerel und ihre ersten Nachfolger bei der Erklärung des Zustandekommen der Farben in der Hauptsache die chemische Seite der Frage betonten, während vom Erscheinen des Zenkerschen Lehrbuches der Photochromie (1868) an fast ausschließlich die physikalischen Bedingungen diskutiert werden. Es ist notwendig, die Anschauungen der älteren Forscher hier zunächst etwas eingehender wiederzugeben.

Nach den ersten primitiven Versuchen von Seebeck und Herschel errang zuerst Poitevin bei seinen Photochromien auf Chlorsilberpapier einen großen Fortschritt durch die „Sensibilisierung" seiner Präparate. Poitevin[1]) erkannte, daß die gewöhnlichen chemischen Sensibilisatoren, „die reduzierenden Körper, welche Chlor absorbieren", nicht wirkten, daß dagegen „Körper, welche Sauerstoff, Chlor o. dgl. abgeben", von sensibilisierender Wirkung seien, „vorausgesetzt, daß sie nicht freiwillig (d. h. im Dunkeln) auf das Silberchlorür einwirken." In seinem Berichte an die Pariser Akademie der Wissenschaften (1865) sagte Poitevin:

„Nach langen Versuchen gelang es mir, eine Wirkung hervorzubringen, die ich für geeignet halte, Anwendung zu finden und die Akademie zu interessieren. Das violette Silberchlorür nämlich, welches sich auf Papier an den Strahlen der Sonne unter einer durchsichtigen und farbigen Zeichnung nur sehr langsam und unvollständig färbt, wird dagegen selbst durch zerstreutes Licht verändert, wenn man es zuvor mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Alkali o. dgl. bedeckt hatte, so zwar, daß es im weißen Lichte weiß wird und die Farben annimmt, die denen der darauf wirkenden Strahlen entsprechen."

„In dem Wunsche, die meines Erachtens neue Tatsache der gleichzeitigen Wirkung sauerstoffreicher Salze und des Lichtes auf das violette Silberchlorür und ihre Anwendung zur Wiedergabe der Farben durch Photographie bekannt zu machen, beschreibe ich hier nun das Verfahren — — —."

Poitevin gibt alsdann seine Sensibilisierungsmethode der im Lichte gedunkelten Chlorsilberpapiere an, bei der er ein Gemisch von Bichromat, Kupfervitriol und Chlorkalium verwendet. „Hierbei ist", betont Poitevin, „das doppeltchromsaure Kali das Hauptagens, es würde, aber ohne Vorteil, durch Chromsäure und ähnliches ersetzt werden können; der Kupfervitriol erleichtert die Wirkung und das Chlorkalium konserviert das Weiß, das sich gebildet hat"

An den Bericht Poitevins knüpft Becquerel einige interessante Bemerkungen, von denen ich nur die für die vorliegende Untersuchung bedeutungsvolle Bestätigung hervorhebe, daß Becquerel die von Poitevin angeführte Methode, „das Licht in Gegenwart eines sauerstoffreichen Salzes auf das mit Silberchlorür bedeckte Papier wirken zu lassen", für sehr wichtig erklärt. In einer späteren Publikation[2]) gibt Poitevin an, daß er

1) Zenker l. c. S. 85.

2) Zenker l. c. S. 89.

im Verlaufe weiterer Erfahrungen zu der Verbesserung gelangt sei, in seinem Sensibilisierungsgemisch das Chlorid wegzulassen. „Das Chlorkalium“, sagt Poitevin, „oder jedes andere Chlorsalz erlaubt schnelleres Arbeiten, aber es hat das Unangenehme, daß es in den weißen Stellen wieder gewöhnliches Chlorsilber entstehen läßt, das sich während der Operation mehr oder weniger färbt und nachher nicht wieder entfernt werden kann.“

Zwei der bedeutendsten Forscher auf dem Gebiete der Photochromie, Poitevin und Becquerel, sind sich also über die Wirkung der Oxydationsmittel bei der Entstehung der Farben in der Hauptsache offenbar einig. Zenker dagegen, der dieselben Sensibilisierungsbäder mit Erfolg anwandte, glaubte deren Wirkung anders erklären zu sollen. Er sagt in seinem Lehrbuche (S. 92): „Mir ist es nicht wahrscheinlich, daß das chromsaure Kali, wie Poitevin meint, seiner oxydierenden Eigenschaft wegen als Sensibilisator wirkt. Ich glaube vielmehr, daß es nur dazu dient, das durch das Licht entbundene Chlor aufzunehmen, indem sich dieses mit dem Chrom zu Chlorchrom (? ? Anmerkung von L.-C.) oder mit dem Kalium zu Chlorkalium vereinigen kann.“ In einer in Eders Jahrbuch für 1891, S. 297 erschienenen Abhandlung deutet auch Zenker an, wie er sich den Veränderungsvorgang des gedunkelten Chlorsilbers vorstellt. „Aus dem Silberchlorür“, sagt er, „wird bei weiterer Lichtwirkung das Silber metallisch ausgeschieden, doch kann dieses in vielen Fällen von dunkler Beschaffenheit, in anderen von heller spiegelnder Obelrfäche sein (z. B. in der Glasversilberung).“ In dem speziell theoretischen Teile seines Werkes geht Zenker (a. a. O., S. 109) bei der Besprechung der Anschauungen der älteren Forscher noch einmal auf die Oxydationstheorie ein. „Man erklärte das Dunkeln des Chlorsilbers, wie es durch Scheele chemisch festgestellt wurde, für eine Reduktion und nahm folglich das Aufhellen des violetten Silberchlorürs im Gelb des Spektrums für ein Zeichen der Oxydation, wonach das wieder hellgewordene Chlorsilber also wieder für Silberchlorid galt.“ Diese Anschauungen finden sich sowohl bei Seebeck wie auch bei Herschel, und Zenker fügt seinem Referat über diese Arbeiten folgenden Passus hinzu:

„Endlich scheint auch Poitevin dieser Theorie noch anzuhängen, wenn ich es nämlich in diesem Sinne deuten darf, daß er bei dem Sensibilisieren so scharf die sauerstoffreichen Körper den reduzierenden gegenüberstellt. Und in der Tat scheint der Erfolg, den Poitevin von den sauerstoffreichen Körpern als Sensibilisatoren hat, darauf zu deuten, daß hier eher eine Oxydation als eine abermalige Reduktion stattfindet. Ich will darüber nicht zu entscheiden wagen, doch da auch eine andere Erklärung sehr wohl möglich ist (hier verweist Zenker auf seine weiter oben zitierte, recht fragwürdige „Chlorchrom“-Theorie. Anmerkung von L.-C.), so kann ich auch diese Meinung nicht als erwiesen anerkennen. Keinesfalls ist aber dadurch die Entstehung der verschiedenen identischen Farben irgendwie erklärt.“

Diesem letzten Satze kann man gewiß ohne Einschränkung zustimmen, da, wie ich eingangs betonte, eine chemische Erklärung mit der physikalischen kombiniert werden muß. Von dieser Ergänzungsbedürftigkeit seiner Theorie der stehenden Wellen durch eine chemische Erklärung ist auch wohl Zenker selber durchdrungen gewesen, indem er im Verlaufe seiner Untersuchungen über Interferenz und Schichtenbildung S. 119 noch einmal auf die „Chemische Hypothese“ hinweist.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wobei er allerdings abermals betont, daß er die Ansicht Seebecks und Poitevins, wonach die chemische Veränderung des „Silberchlorürs“ im Lichte in der Rückblidung von Silberchlorid aus dem Silberchlorür bestehe, widerlegt zu haben glaube.

Die zahlreichen Autoren, welche nach Zenker sich mit der Herstellung von Photochromien auf Silberchlorür beschäftigten, haben sich, wenn man von den chemisch-allzuchemischen Kombinationen Krones[1]) absieht, meist mit der theoretischen Seite der Frage wenig befaßt. Selbst Wiener, der seine Versuche besonders auch auf das Poitevinsche Verfahren erstreckte, geht auf den rein chemischen Teil des Vorganges, der sich bei der Färbung dieser Schichten vollzieht, nicht eigentlich ein, er gibt aber auch an[2]), daß beim Poitevinschen Verfahren Weiß entstehe, daß zwar die Entstehungsfähigkeit desselben geringer als die der anderen „Zersetzungsstoffe“ sei, da erst bei langer Belichtung die Farben blasser würden. An einer späteren Stelle (S. 92) schreibt Wiener, daß die Grundlagen des Verfahrens mit Körperfarben bei den Silberchlorür-Methoden noch nicht aufgedeckt, daß die Eigenschaften des farbenempfänglichen Stoffes (bei Seebeck und Poitevin) sehr verwickelt seien. „Aber nachdem nachgewiesen ist, daß er die Farben richtig wiedergibt, könnte man umgekehrt seine Begriffsbestimmung an die Fähigkeit der richtigen Farbenwiedergabe knüpfen und fragen: „Welches sind die einfachsten Eigenschaften, die er zu diesem Zwecke haben muß?“ „Ich glaube, dies wäre aus einem schwarzen Gemisch dreier absorptionsmäßig lichtempfindlicher Farbstoffe zu ersehen, welche bei ihrer Zersetzung nur in weiße Stoffe zerfallen“

Die Frage, auf welche Weise aus den verschiedenfarbigen Photochloriden Weiß entsteht, berührt Wiener nicht.

In neuerer Zeit haben sich mit der direkten Photochromie mittels der Photohaloide vor allem Baur[3]) und Günther[4]) in gemeinsamer Arbeit befaßt. Günther (a. a. O. S. 48) scheint den älteren Angaben, daß das farbenempfindliche Chlorsilber am weißen Lichte weiß werden könne, nicht rechten Glauben zu schenken. Den diesbezüglichen Behauptungen Niepce de St. Victors und Simpsons stellt Günther die anscheinend widersprechende Mitteilung Carey Leas gegenüber: „Gewöhnlichem Lichte ausgesetzt, verändern sich die schönen Schattierungen der Photohaloide nach Purpurviolett und Purpurschwarz.“ Günther tritt auf Grund seiner Versuche der Angabe Carey Leas bei. Wie wir später sehen werden, liegen hier keine eigentlichen Widersprüche vor. Im übrigen ist es auffallend zu sehen, wie Günther, ganz wie Zenker, die Theorie von Seebeck, Herschel und Poitevin, nach der die Ausbleichung des gedunkelten Chlorsilbers im gelben Lichte eine Wiederoxydation ist, ablehnt. „Auch John Herschel“, sagt Günther, „scheint im Banne dieser Theorie gestanden zu haben, einer Theorie, die noch zu Poitevins Zeiten als richtig angesehen wurde.“ „Einen Mann wie Becquerel“, fährt dann Günther fort, „konnte eine solche Erklärung nicht befriedigen.“

1) Eders Jahrbuch für 1892, S. 355.

2) A. a. O. S. 88.

3) Zeitschrift für physikalische Chemie XLV, 5. S. 613, Eders Jahrbuch für 1904, S. 609.

4) Ludw. Günther: „Über das farbenempfindliche Chlorsilber und Bromsilber.“ Nürnberg 1904.

Wir sehen also, daß die von mehreren der älteren Forscher auf dem Gebiete der Photochromie behauptete, bis zu Weiß ausbleichende Wirkung des Lichtes auf die Photohaloide in späterer Zeit nicht als Oxydation anerkannt, ja daß sogar das Phänomen selbst bezweifelt wird. In der Tat schien auch mir die Poitevinsche Theorie im Anfang höchst merkwürdig. Einerseits ist ja die außerordentliche Widerstandsfähigkeit der Photohaloide gegen Oxydationsmittel gerade ihre hervorstechendste Eigentümlichkeit, jene Eigentümlichkeit, die auch Jahrzehnte lang den Streit über die Natur des latenten Bildes möglich machte, andererseits ist die fortgesetzt reduzierende Wirkung des weißen Lichtes aus der alltäglichen photographischen Praxis in unseren heutigen Vorstellungen so fest eingewurzelt, daß man sich eine völlige Umkehrung des Prozesses bei direkter Belichtung nur schwer denken kann. Auch die oben zitierte Bemerkung Günthers, die er in Übereinstimmung mit Carey Lea den Angaben einiger älteren Autoren gegenüberstellt, daß weißes Licht die Photohaloide nicht ausbleiche, sondern mehr und mehr verdunkle, hatte ich bei vielen meiner Photohaloide bestätigt gefunden. Als ich aber die durch gemeinsames Ausfällen der Hydrosole von Brom- oder Chlorsilber mit kolloidem Silber hergestellten intensiv rotvioletten Photohaloide unter Chromsäure einige Zeit (10—30 Minuten) intensivem Sonnenlichte aussetzte, beobachtete ich, daß die Photohaloide zu reinem Halogensilber ausbleichten. Wenn man das Photobromid in Form von dünnen Schichten (durch Suspension in Gelatine erzeugt) anwendet, so geht der Ausbleichungsprozeß unter Chromsäure (2%) besonders rasch vor sich. Auch im Lichte unter Nitritlösung gedunkelte Bromsilber-Trockenplatten wurden, wenn sie mit Chromsäurelösung in dünner Schicht benetzt waren, im Sonnenlichte in kurzer Zeit völlig entfärbt. Endlich zeigte auch der beim Entsilbern gewöhnlicher Negative mit Chromsäure hinterbleibende gelbbraune Rückstand, den ich ebenfalls als Adsorptionsverbindung von Bromsilber mit Silber, vermischt mit Schwefelsilber (S. S. 360) deutete, das gleiche Verhalten wie das synthetisch hergestellte Photobromid: er bleicht im Sonnenlichte unter 2%iger Chromsäure wie auch unter starker Salpetersäure (je 1 Volumen konz. HNO_3, spez. Gew. 1.4 und Wasser) in 15—20 Minuten zu reinweißem Bromsilber, das sich klar in Thiosulfat weglöste, während Parallelplatten im Dunkeln sehr lange unverändert blieben.

Die von Poitevin entdeckte „Tatsache der gleichzeitigen Wirkung sauerstoffreicher Salze und des Lichtes" auf die Photohaloide findet also sich auch bei den beschriebenen neuen Versuchen bestätigt[1]). Um in dieser Beziehung noch weitere Aufschlüsse zu erhalten, stellte ich auch Versuche über die Einwirkung verschiedenfarbigen Lichtes auf „Silberchlorür"-Papier nach Poitevin an.

Photographisches Rohpapier wurde nach zwei Minuten langem Schwimmen auf 10%iger Chlornatriumlösung getrocknet, dann auf 8%iger Silbernitratlösung

1) Die Fähigkeit oxydierender Agentien, im Lichte die Photohaloide auszubleichen, erklärt auch hinreichend die von Guntz (Eder, „Photochemie", Halle 1906, S. 222) beobachtete Erscheinung, daß das vermeintliche Subchlorid im Dunkeln zwar lange Zeit der Salpetersäure widersteht, daß im Lichte aber Silber aufgelöst wird. Man braucht also nicht, wie Guntz, daraus zu schließen, daß sich zuerst gebildetes „Subchlorid" im Lichte weiter in Silber und Chlor spalte und sich erst dieses Silber in Salpetersäure löse.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

„gesilbert“ und zunächst mit destilliertem Wasser gewaschen, bis dieses sich nicht mehr von nur oberflächlich haftendem Chlorsilber trübte. Darauf wurde das Papier unter salzsaurer Zinnchlorürlösung (5 g Zinnchlorür + 5 cm³ konzentrierte HCl in 100 Wasser) im diffusen Tageslichte bis zu einem mittleren, meist blauvioletten Ton belichtet, kurz abgewaschen und dann in einer Mischung aus 2 Teilen konzentrierter Kupfervitriollösung und 1 Teil konzentrierter Kaliumbichromatlösung „sensibilisiert“ und zwischen Filtrierpapier getrocknet. In diesem Zustande halten sich die Papiere längere Zeit ohne auffallende Änderung, doch ist es, wie Poitevin, Zenker und Wiener übereinstimmend hervorheben, für die Empfindlichkeit des Papieres von Bedeutung, daß es nicht ganz trocken der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt wird.

Bei der geringen Empfindlichkeit des Papieres sind Expositionen im Spektrum sehr langwierig. Ich benützte deshalb eine Farbenskala aus Gelatineschichten, auf Glas montiert, welche die Farben dunkelrot, hellrot, gelb, grün und blau in recht scharfer Abgrenzung der Absorptionsbezirke bei möglichst geringer eigener Lichtempfindlichkeit enthielten. Belichtet man unter dieser Skala ein gewöhnliches Auskopierpapier, so tritt zuerst nur die Wirkung unter Blau ein, während unter den übrigen Streifen erst nach langer Belichtung eine Dunkelfärbung eintritt, unter dem Dunkelrot, welches nur reines Rot, ohne Gelb, durchläßt, tritt eine Wirkung auf Chlorsilber erst ein, wenn das Blau längst „überkopiert“ ist.

Gerade umgekehrt gestaltet sich die Wirkung der Farben auf dem Poitevinschen Papier. Zuerst tritt unter Hellrot und Gelb eine Aufhellung des dunklen Untergrundes zu Rot ein. Unter Grün und Blau ist dann von einer Veränderung meistens noch nichts zu beobachten. Auch das tiefe dichte Dunkelrot bleicht bald den Grundton zu hellem Rot aus. Bei weiterer Belichtung (Sonnenlicht!) bleichen die Farben unter Gelb und Hellrot, schließlich auch unter Dunkelrot ganz bis zu einem hellen Gelb aus. Unter Blau tritt keine Ausbleichung, sondern eine Dunkelfärbung ein, und zwar meist auch zu einem dunkelblauen Ton. Grün kam bei meinen Versuchen immer nur als ein unbestimmter schmutziger grünlicher bis bläulicher Ton heraus. Das Gelb, zu dem das je nach den Umständen beim Anlaufenlassen unter Zinnchlorür ursprünglich violett, blau oder auch braun gefärbte Papier schließlich unter Gelb wie auch unter Rot, bei manchen Präparationen auch unter Grün, stets ausblich, verdankt seine Farbe nur dem Chromat, wie auch Valenta[1]) und Wiener[2]) angeben; es geht beim Auswaschen des Papieres in angesäuertem Wasser in reines Weiß über. Fixiert man die Papiere (nach dem Auswaschen) in Thiosulfat, so gehen zwar die eigentlichen Farben verloren, doch zeigt sich dann mit vollkommener Sicherheit, daß bei der Ausbleichung unter Gelb, Rot und Grün tatsächlich eine Rückverwandlung des Photochlorides zu Chlorsilber, also eine Oxydation stattgefunden hat, während unter Blau eine weitere Reduktion eingetreten ist. Belichtet man eine in geschilderter Weise erhaltene Photochromie nach bloßem Auswaschen der Oxydationsmischung in angesäuertem Wasser diffus, so zeigt sich deutlich, daß die ausgeblichenen Stellen Chlorsilber sind, da sie sich im Lichte wieder ganz dunkel färben.

Die hier beschriebenen Verhältnisse habe ich Phot. Korr. 1907, S. 440 bildlich dargestellt.

---

1) Valenta, Photographie in natürlichen Farben. Halle 1894, S. 5.

2) Eders Jahrbuch für 1896, S. 68.

Als besonders wichtige Tatsache bestätigen diese Versuche deutlich die Angabe der älteren Forscher, daß unter den Strahlen geringerer Brechbarkeit eine Ausbleichung, also eine Oxydation, eintritt, während auf demselben Papiere gleichzeitig unter Blau meistens eine Dunklerfärbung, eine Reduktion erfolgt.

Wie schon Poitevin angegeben hat, kann man anstatt der Mischung von Bichromat mit Kupfervitriol auch Bichromat allein, oder Chromsäure als Oxydationsmittel für die im Lichte gedunkelten Chlorsilberpapiere anwenden. Durch die wesentlich dunklere Farbe der kupferhaltigen Mischung wird die spektrale Absorption geändert und damit gestaltet sich auch die Farbenwiedergabe anders, im übrigen hat nach Poitevin und Zenker der Zusatz des Kupfersalzes einen beschleunigenden Einfluß, der bisher noch nicht erklärt wurde und der vielleicht ebenso wie der von Kopp[1]) empfohlene Zusatz von Quecksilbernitrat manchem Chemiker als etwas Alchymistisches vorgekommen sein mag. Die Wirkung dieser Metallsalze beruht wahrscheinlich auf der von Abegg und Cox[2]) genauer studierten Eigenschaft der Bichromate, daß deren Lösungen nicht nur Bichromat, sondern auch Monochromat und freie Chromsäure enthalten. Merkurichromat geht nach Abegg und Cox durch hydrolytische Spaltung in ein basisches Salz von der Formel $HgCrO_4$ 2 HgO über und schickt die dabei abgespaltene Chromsäure in Lösung. Auch Kupferbichromat zersetzt sich leicht in basisches Salz und freie Säure[3]). Schon Hunt[4]) machte von der Wirkung der Kupfersalze in B chromatlösung Gebrauch in seinem „Chromatyp-Prozeß“, auch die photochemischen Eigenschaften des Quecksilberchromates hat dieser Forscher (l. c. S. 136) beschrieben. Von diesen Beobachtungen Hunts wird sich wohl auch die Verwendung des Kupfervitriols durch Poitevin, sowie von Quecksilbersalzen durch Kopp herschreiben[5]).

Verwendet man freie Chromsäure (2%ige Lösung) als Oxydationsmittel bei dem Poitevinschen Verfahren, so wird meistens schon das „Silberchlorür“ ohne nachfolgende Belichtung etwas gebleicht, im Prinzip gibt sie aber ähnliche Resultate wie die Poitevinsche Mischung. Daß die Mischung des Bichromates mit Kupfervitriol infolge ihres größeren Gehaltes an freier Chromsäure ein stärkeres Oxydationsmittel ist als Bichromat allein, läßt sich auch aus der so außerordentlich stark gerbenden Wirkung dieser Mischung auf Silber enthaltende Gelatine schließen, die ich bei Versuchen mit Photochlorid-Gelatine beobachtete. Die Mischung von Kupfervitriol mit Bichromat steht in ihrer oxydierenden Wirkung zwischen Bichromat und freier Chromsäure.

Während Poitevin und seine Nachfolger ihre gesilberten Papiere meistens unter Zinnchlorür anlaufen lassen, findet sich in späterem Angaben[6]) selt-

1) Valenta, Photographie in natürlichen Farben. Halle 1894, S. 3.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. Bd. XLVIII, Heft 6, S. 725.

3) Eder, Reaktionen der Chromsäure. Wien 1878, S. 2 und 50. Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. 5. Aufl., III, S. 894.

4) R. Hunt, Researches on Light. London 1844, S. 151.

5) Eder (dieses Handb. IV. Bd., 2. Teil, 4. Aufl. Halle 1926, S. 14) stellte neuerdings fest, daß Pigmentpapiere ungefähr dreimal empfindlicher werden, wenn man dem Bichromatbade Kupfersalze zufügt. Ähnlich wirken Mangan-Eisen, Kobalt- und Uransalze. (Valenta, a. a. O. S. 13.)

6) Valenta, Photographie in natürlichen Farben. Halle 1894, S. 3.

samerweise Chlorzink zu diesem Zwecke angegeben. Auch Valenta gibt in seiner Beschreibung der Koppschen Modifikation des Poitevinschen Verfahrens eine saure Chlorzinklösung an, erwähnt aber auch (S. 5), daß eine Natriumnitritlösung günstiger wirke. Chlorzink kann nun wohl in keiner Weise als „Sensibilisator" im Sinne Vogels, d. h. als Chlorabsorbens aufgefaßt werden. Ich vermutete daher, daß auf dem Umwege über die englische Literatur aus den Chlorzinn Chlorzink geworden sei. Auf meine Anfrage teilte mir Herr Prof. Valenta freundlichst mit, daß auch ihm bei seinen Arbeiten über die Photochromie jene Verwendung von Chlorzink als verdächtig aufgefallen sei, daß aber an verschiedenen Stellen der Literatur [1]), ferner auch in der englischen Patentbeschreibung Kopps von Chlorzink die Rede sei. Bei meinen Vergleichsversuchen zeigte sich, daß Chlorzink durchaus nicht das Anlaufen des Chlorsilberpapieres im Lichte beschleunigt, während Zinnchlorür diesen Effekt sehr wohl zeigte. Auch Natriumnitrit wirkt in wässeriger Lösung nicht als Sensibilisator für Chlorsilber[2]), sondern verlangsamt sogar die Dunkelfärbung. Indessen üben doch jene verschiedenen Bäder, selbst Chlorzink, eine Wirkung auf die Farbenwiedergabe aus. Der Anlaufton der Papiere wird durch jene Körper wesentlich modifiziert und damit wird die Lichtabsorption in den verschiedenen Spektralbezirken natürlich eine andere. Ferner bleiben aber, da man die Papiere vor der „Sensibilisierung" in der Chromatlösung ja nur oberflächlich oder gar nicht abzuwaschen pflegt, die Chloride im Papier, oder vom Chlorsilber selbst adsorbiert zurück und üben damit, wie schon Poitevin von dem Chlorkalium in seiner Kupferchromatlösung erwähnt, einen oft großen Einfluß aus. Überhaupt haben, wie mir meine eigenen zahlreichen Versuche zeigten und wie auch aus den sich sehr widersprechenden Angaben anderer Autoren auf diesem Gebiete hervorgeht, die mannigfachsten und oft schwer zu kontrollierenden Momente einen erheblichen Einfluß auf die Farbenwiedergabe und die Empfindlichkeit, z. B. ist auch die Qualität des Rohpapieres von großer Wichtigkeit. Bei der Erzeugung des Chlorsilbers auf und in der Papierfaser bildet sich kein kolloides Chlorsilber, sondern es entsteht ein Gel, wie schon aus der Widerstandsfähigkeit seines Photochlorides gegen die Oxydationsmittel hervorgeht. Die physikalisch-chemischen Eigenschaften eines solchen Gels sind von der Schnelligkeit seiner Bildung je nach Konzentration und Verteilung abhängig, die wiederum von der Faserstruktur des Papieres und seinen Füllstoffen (z. B. Stärke als schwaches Schutzkolloid!) beeinflußt werden. Selbst auf ein und demselben Rohpapier erhielt ich wesentlich verschiedene Resultate, wenn ich die satinierte oder die unsatinierte Seite sensibilisierte.

Was die Richtigkeit der Farbenwiedergabe bei den alten Photochromien anlangt, so hat auch Zenker (l. c. S. 107) bereits angegeben, daß dieselbe oft ungenügend ist; er hält die Abweichungen aber für etwas „Zufälliges". „Daß die Identität der Farben", sagt Zenker, „keine absolute ist, muß hiernach als etwas mehr Zufälliges erscheinen. Man sieht unzweifelhaft: durch die Wirkung des Lichtstrahles ist es erreicht, daß in Zukunft die Strahlen von gleicher Brechbarkeit, d. h. von gleicher Farbe, am reichlichsten reflektiert werden; wenn neben ihnen noch andere auftreten, die den Farbenton etwas abändern, so müssen diese entweder durch die Grundfarbe des empfindlichen Stoffes veranlaßt sein oder sind vielleicht nur schein-

1) Brit. Journ. of Photogr. 1892, S. 114; Eders Jahrbuch für 1893, S. 433.

2) Vgl. Lüppo-Cramer, Photogr. Korr. 1906, S. 436.

bar vorhanden durch die Wirkung des Kontrastes. Indessen ist es in allen Fällen möglich, sich von der letzteren bei Beurteilung der Farbe unabhängig zu machen: man darf nur die betreffenden Teile isolieren. Dagegen ist die Wirkung der Grundfarbe nicht von der eingeprägten zu trennen, und so werden wir im allgemeinen in der Farbe des Grundes die Ursache für die Verschiebungen der Farbenreihe zu suchen haben. Es erscheint wohl nicht ungerechtfertigt, wenn ich diese Ursachen mehr zufällige nenne."

Beim Poitevinschen Verfahren ist die Veränderung des dunklen Photochlorides zu Rot und endlich zu Weiß also zweifellos eine Ausbleichung, eine Oxydation des durch die erste Gesamtbelichtung aus dem Chlorsilber abgespaltenen und von diesem wieder adsorbierten Silbers. Die Menge des Silbers in dem Photochlorid nimmt also mit fortschreitender Oxydation ab und nimmt von der graublauen ursprünglichen Farbe die Farben Rot und unter Umständen wohl auch eine Art Gelb an, die nicht vom Bichromat herrührt. Nach gänzlicher Oxydation des Silbers hinterbleibt endlich reines Chlorsilber. Man könnte also schließen, daß die verschieden gefärbten Photochloride mit steigendem Gehalte an adsorbiertem Silber ihre Farbe von Gelb über Rot nach Blau veränderten. Allerdings scheint auch für diese Annahme manches zu sprechen. So geht auch das bei der physikalischen Entwicklung primär fixierter Chlorsilberplatten niedergeschlagene Silber von Gelb über Rot nach Blau über[1]), d. h. diese Veränderung der spektralen Absorption vollzieht sich mit zunehmender Silbermenge, also bei dem der Oxydation im Poitevinschen Verfahren entgegengesetzten Prozesse. Weiteres über die Farben des Silbers s. S. 357.

Ist also auch der hauptsächlichste chemische Vorgang beim Poitevinschen Verfahren eine Oxydation, so ist damit die Entstehung der Farben bei den Photochromien auf dem sogenannten Silberchlorür doch noch keineswegs erklärt. Dies tritt um so mehr in die Erscheinung, wenn wir zu der Wirkung farbigen Lichtes auf Photochloride übergehen, denen kein oxydierendes Agens zugesellt ist.

Es wurde oben ausgeführt, daß die sogenannte Farbenanpassung der Photohaloide in dem Spezialfall der Poitevinschen Photochromie durch die verschiedene Teilchengröße des entstehenden Silbers erklärt werden kann. Da die Farbe des kolloiden Silbers mit zunehmender Größe der Teilchen von Gelb über Rot nach Blau sich kontinuierlich ändert und bei der Poitevinschen Photochromie neben dem normalen Reduktionsvorgang des Chlorsilbers im Lichte in Gegenwart von Bichromat usw. eine Oxydation respektive Wiederchlorierung unter dem Einfluß der oxydierenden roten und gelben Strahlen stattfindet, so sind hier die Bedingungen gegeben, daß sowohl eine Teilchenvergrößerung als auch eine Verkleinerung eintreten kann. Die Vergrößerung führt zum Farbenübergang von Rot nach Blau, die Verkleinerung umgekehrt zum Übergang von Blau nach Rot und eventuell Gelb. Die Farbenanpassung erklärt sich also hier ohne Zuhilfenahme irgendwelcher hypothetischer Zwischenkörper. Es lag die Vermutung nahe, daß auch in den übrigen Fällen der Farbenanpassung die Vorgänge ähnlich verlaufen könnten.

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1906, S. 487.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die erste Angabe, daß sich Chlorsilber im Spektrum verschiedenartig färbt, machte wohl Senebier 1782 [1]). Weitere Beobachtungen hierüber stammen von Ritter aus dem Jahre 1801 [2]). Ritter entdeckte, daß Chlorsilberpapier, das zuvor am Tageslichte ein wenig gedunkelt worden war, im violetten Ende des Spektrums dunkler, im roten aber heller werde, nach Eder l. c. die erste Angabe, die auf einen Gegensatz der chemischen Wirkung des roten und des violetten Lichtes hindeutet. Ritter fand, „daß die Schwärzung hinter dem Grün aufhört und daß die Lichtwirkung im Orange und Rot in wahre Oxydation des bereits reduzierten oder, was dasselbe ist, in die Retardation oder Aufhebung der Reduktion übergeht".

Bekannter sind die Beobachtungen von Seebeck, weil sie in Goethes „Farbenlehre" eine Rolle spielen. Seebeck erhielt durch Belichtung von feuchtem auf Papier gestrichenem Chlorsilber im Spektrum eine Reihe von ziemlich ausgesprochenen und einigermaßen mit der Spektralzone übereinstimmenden Farben. „Im Violett war das Chlorsilber rötlichbraun (bald mehr violett, bald mehr blau) geworden und auch noch über die Grenze des Violett hinaus erstreckte sich diese Färbung, doch war sie nicht stärker als im Violett; im Blauen des Spektrums war das Hornsilber rein blau geworden und diese Farbe erstreckte sich abnehmend und heller werdend bis ins Grün; im Gelben fand ich das Hornsilber mehrerenteils unverändert, bisweilen kam es mir etwas gelblicher vor als vorher; im Rot dagegen und mehrerenteils noch etwas über das Rot hinaus hatte es eine meist rosenrote oder hortensienrote Farbe angenommen. Bei einigen Prismen fiel diese Rötung ganz außerhalb dem Rot des Spektrums... Wenn am Lichte grau gewordenes, noch feuchtes Hornsilber ebenso lange der Einwirkung des prismatischen Sonnenbildes ausgesetzt wird, so verändert es sich im Blau und Violett wie vorhin; im Roten und Gelben dagegen wird man das Hornsilber heller finden, als es vorher war, zwar nur wenig heller, doch deutlich und unverkennbar. Eine Rötung in oder hart unter dem prismatischen Rot wird man auch hier gewahr werden." [3])

Sir John Herschel stellte 1840 ähnliche Versuche an und beobachtete, daß im Lichte geschwärztes Chlorsilberpapier unter dem Spektrum im Rot, Grün und Blau analoge Farben annahm [4]) „Diese Erfahrungen fanden jedoch ebenso wenig Anklang wie die Seebecks, da die ganze Welt von der Unmöglichkeit des Problems überzeugt war und die durch Herschel beobachtete Tatsache für etwas bloß Zufälliges hielt." (Eder, a. a. O.) Auch bei Edmond Becquerel finden sich Versuche in jener Richtung, doch wird erwähnt, „daß Gelb und Grün sehr blaß und kaum sichtbar sind" [5]). An einer anderen Stelle teilt Becquerel mit [6]), daß auf AgCl-Papier nur die rötlichen und bläulichen Töne erscheinen. Im übrigen hat sich Becquerel bekanntlich hauptsächlich mit der Photochromie auf chlorierten Silberplatten befaßt, wobei nach den Untersuchungen von O. Wiener [7]) Interferenzfarben die Hauptrolle

1) Eder, Geschichte der Photographie, Halle 1905, S. 75 und 441.
2) Eder a. a. O., S. 95.
3) Eder, a. a. O., S. 118.
4) Eder, a. a. O., S. 441.
5) Eder, a. a. O., S. 443.
6) W. Zenker, Lehrbuch der Photochromie, Neuauflage, Braunschweig 1900, S. 45.
7) Eders Jahrbuch für 1896, S. 75.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

spielen, die mit der vorliegenden Frage keinen direkten Zusammenhang haben. Das gleiche gilt von den Heliochromien von Niepce de St. Victor, doch sei darauf hingewiesen, daß selbst auf diesen Platten, die als die schönsten der damaligen Zeit anerkannt wurden, die Farbenwiedergabe doch nur eine recht mäßige ist, wie die von Eder seinem Quellenwerke beigegebene Faksimilereproduktion einer auf der Pariser Weltausstellung im Jahre 1862 ausgestellten Photochromie von Niepce de St. Victor zeigt. Jene Platte zeigt als einigermaßen ausgesprochene Farbe nur eine Art Ziegelrot, im übrigen nur verschiedene Nuancen Grau [1]). Es ist dies deswegen von Wichtigkeit, weil vielfach ganz übertriebene Vorstellungen über die Farbenwiedergabe der damaligen Photochromien zu herrschen scheinen und man gewiß doch wohl annehmen darf, daß, wenn man farbenreichere Bilder mittels jener Verfahren hätte erzielen können, man diese auf die Weltausstellung geschickt haben würde.

Auch nach dem Berichte Herschels [2]) über seine auf Chlorsilberpapier erhaltenen Farben läßt die Farbenrichtigkeit recht viel zu wünschen übrig, wie die von Herschel mitgeteilte Tabelle zeigt.

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, kann vor allen Dingen nicht von einer Wiedergabe des Gelb die Rede sein. Die im Blau erhaltene „schlechte Vergoldung" ist natürlich der „Bronzeton", den jedes Chlorsilberpapier auch der heutigen Technik bei genügend langer Belichtung ergibt. Hierüber äußert sich Herschel noch einmal später, wie folgt: „Das metallische Gelb, welches von den blauen und den weniger brechbaren violetten Strahlen hervorgebracht wird, scheint die letzte Wirkung des Sonnenlichtes auf Papier von dieser besonderen Präparation zu bezeichnen, durch welche sich ein Häutchen von metallischem Silber bildet, dick genug, um in einiger Menge das Licht zu reflektieren."

Tabelle von Herschel.

Farben des Spektrums	Farben des Bildes
Äußerstes Rot	—
Mittleres Rot	—
Orange	Schwaches Ziegelrot
Orangegelb	Ziemlich kräftiges Ziegelrot
Gelb	Unbestimmt zwischen Rot und Grün
Gelbgrün	Trübes Flaschengrün
Grün	Dasselbe ins Bläuliche fallend
Blaugrün	Sehr dunkles Blau, fast Schwarz
Blau	Schwarz, bei langer Exposition metallischgelb, wie eine schlechte Vergoldung
Violett	Ebenso
Jenseits des Violett	Violettschwarz oder Purpurschwarz

Auch in späteren Nachprüfungen der Versuche aus jener Zeit finden wir mehrfach Angaben darüber, daß die „Farbenanpassung" sehr cum grano salis zu nehmen

1) Eder, Geschichte der Photographie, S. 443 und Tafel XII.
2) Zitiert nach Zenker, a. a. O., S. 40.

ist. So erwähnt Wiener[1]), daß bei den Seebeckschen Schichten Grün meist sehr undeutlich, Gelb meist nicht zu erkennen sei. S. 89 heißt es sogar: „da nun Gelb bei diesen Verfahren (Seebeck) überhaupt nicht erscheint."

Vielfach sind Photochromie-Versuche mit Chlorsilber-Emulsionen angestellt worden, so von R. Ed. Liesegang[2]), F. Veress[3]) u. a. Auch hier wird durchgehends das Gelb vermißt, Grün mehrfach als nur „teilweise vorhanden" angegeben. Dagegen sind alle Autoren darin einig, daß Rot und Blau ziemlich gut wiedergegeben werden. In der Tat erhält man auf Auskopierpapieren des Handels, wenn diese im Tageslichte in blauer oder violetter Nuance anlaufen, bei nachfolgender Bestrahlung mit rotem Lichte fast immer ein ziemlich gut ausgeprägtes Rot, von Gelb oder Grün habe ich indessen nie etwas beobachten können. Hiermit soll aber nicht gesagt sein, daß unter Umständen nicht doch jene Farben auf Chlorsilber sollten entstehen können. Mein ausdrücklicher Hinweis auf die durchaus nicht genügend beglaubigte willkürliche Erzeugung aller Farben bei der Photochromie sollte nur gegen eine Überschätzung des Begriffes der Farbenanpassung bei den Photohaloiden gerichtet sein[4]).

Versuchen wir nun, ob die Farbenanpassung der Photohaloide auch bei Abwesenheit eines besonderen Oxydationsmittels durch Vergrößerung und Verkleinerung der Silberteilchen in der zu Eingang beschriebenen Art zu erklären ist, so ergeben sich zunächst verschiedene Anzeichen dafür, daß zur Erzielung einer blauen Farbe auf den Silberhaloiden ein gewisses Minimum der ursprünglichen Korngröße Voraussetzung ist. Feinkörnige Auskopierpapiere, die im weißen Lichte rot anlaufen, können auch im blauen Lichte nur rot und niemals blau werden, weil die Silberteilchen natürlich nicht über die Größe des Haloides hinauswachsen können, aus dem sie entstanden. Dasselbe gilt für das durch Röntgenstrahlen, Radiumstrahlen und ultraviolettes Licht veränderte Bromsilber bestimmter Emulsionen, das rot anläuft, nicht nur im weißen Lichte, sondern auch im blauen. Besonders lehrreich ist in dieser Richtung ein von mir früher beschriebener Versuch über die Einwirkung des ultravioletten Lichtes von nur der einen Wellenlänge 0,275 μ auf Bromsilberplatten mittlerer Korngröße. Die Strahlen von dieser kleinen Wellenlänge hatten das Bromsilber direkt rot gefärbt, indem neben der „Kornzerstäubung" die photochemische Reduktion durch dieselben kurzwelligen Strahlen einherging[5]). Von einer Farbenanpassung kann also in diesen Fällen gar keine Rede sein.

Ist also für die Entstehung der blauen Farbe auf den Silberhaloiden eine gewisse minimalste Korngröße die Vorbedingung, so kann anderseits auf größeren Körnern, die im blauen oder weißen Lichte blaues Silber liefern, prinzipiell auch die rote Farbe

---

1) Eders Jahrbuch für 1896, S. 56.

2) Eders Jahrbuch für 1891, S. 540.

3) Eders Jahrbuch für 1892, S. 332.

4) Nach neueren Untersuchungen von Fr. Weigert (Zeitschr. f. Physik **3**, 437 (1920), (**34**, 916 (1925) ist die alte Behauptung, daß Grün so gut wie gar nicht in den Photochromien wiedergegeben wird, nicht mehr aufrecht zu erhalten. Denn bei Erregung mit polarisiertem Lichte wird nach Weigert das ganze Spektrum vom Rot bis zum Blau in richtigen Tönen farbig abgebildet.

5) Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie, Halle 1909, S. 54; „Phot. Korr." 1909, S. 19.

erhalten werden, wenn Bedingungen geschaffen werden, die das Wachstum des photochemisch reduzierten Silbers über die für rot maßgebende Teilchengröße hinaus verhindern. Einen verhältnismäßig einfachen und deshalb recht instruktiven hierhingehörigen Fall habe ich früher [1]) mitgeteilt. Wenn man ein kurz vorbelichtetes Bild auf z. B. Kurzschem Zelloidinpapier durch eine Nachbelichtung unter einem geeigneten Rot- oder Gelbfilter vermöge der „action continuatrice" im Sinne Becquerels „entwickelt", so wird die Anlauffarbe ausgesprochen rötlich, während dasselbe Papier im weißen, blauen oder auch grünen Lichte nach blau nuanciert erscheint [2]) Eine „Anpassung" an die rote oder gelbe Belichtungsfarbe ist also nicht an eine schon vorher vorhandene ausgeprägte Färbung gebunden, die, wie beim Poitevinschen Verfahren, erst „ausgebleicht" werden müßte Übrigens geht diese Tatsache schon aus dem zuerst zitierten Versuche Seebecks hervor, bei dem dieser Forscher das Chlorsilber anscheinend nicht vorher diffus anlaufen läßt und wozu Eder [3]) bemerkt, daß Seebecks Spektrum vermutlich mit diffusem weißem Lichte vermischt gewesen sei.

Die Wiederaufhellung des im diffusen Lichte gedunkelten Chlorsilbers im Rot des Spektrums wurde, wie in der historischen Einleitung angegeben, schon von Ritter 1801 als „eine wahre Oxydation des bereits reduzierten oder, was dasselbe ist, als Retardation oder Aufhebung der Reduktion" gedeutet. Diese antagonistische Wirkung der roten Strahlen galt allen Forschern der älteren Schule als eine ausgemachte Tatsache, und besonders in der Photochromie nach Poitevin schien die oxydative Wirkung der weniger brechbaren Strahlen auch eigentlich über allem Zweifel erhaben. Die historische Entwicklung, wie infolge der unberechtigten Verallgemeinerung der Zenkerschen Theorie die durchaus begründete Auffassung von Poitevin, Becquerel u. a. neuerdings fast ganz der Vergessenheit anheimfallen konnte, wurde oben ausführlich geschildert. Auch bei dem photographischen Hervorrufungsprozeß war jene antagonistische Wirkung der roten Strahlen schon in der ersten Zeit der Daguerreotypie von Claudet, Herschel u. a. beobachtet und später auch von Abney wiederholt betont worden.

Die älteren Photochemiker wie Herschel, Claudet, Becquerel Poitevin [4]) u. a. m. nehmen übereinstimmend eine ausgesprochen oxydative Wirkung der längerwelligen Lichtstrahlen an und Abney [5]) hat diese Auffassung

---

1) Phot. Korr. 1910, S. 22.

2) Sogar bei Jodsilber machte ich eine ähnliche Beobachtung (Phot. Korr. 1909, S. 271)

3) Eder, Geschichte der Photographie, S. 118.

4) Literatur: Edm. Becquerel, La Lumière, Paris 1868. — Robert Hunt, Researches on Light, London 1854, S. 359 u. f. — Eder, Über die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes, Wien 1879, S. 37 u. f. — Abney, Photographische Mitteilungen, Bd. XV (1879), S. 116 u. f. — Abney, The Photographe Journal, Bd. XLVIII, S. 318. — Claudet, Comptes rendus, Bd. XXV, S. 554. — Gaudin, Comptes rendus, Bd. XXV, S. 639. — Lerebours, Comptes rendus, Bd. XXV, S. 763. — Waterhouse, Photographische Mitteilungen Bd. XII, S. 247. – Waterhouse, Proceedings of the Royal Society, Nr. 166 (1876). — W. Zenker, Lehrbuch der Photochromie, Braunschweig 1900.

5) Photographische Mitteilungen, Bd. XV (1879), S. 116.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

noch 1879 und viel später noch einmal (1908 [1]) überzeugend wieder entwickelt. „Ich stellte", sagt Abney, „schließlich den Satz auf, daß, wenn die roten Strahlen die Oxydation beschleunigen, wir damit eine Erklärung der von Draper beschriebenen Umkehrung des Bildes durch die roten Strahlen hätten, ja sogar wahrscheinlich eine Erklärung der Photographie in natürlichen Farben, wie sie von Becquerel und Niepce de St. Victor vorgeführt worden ist," — —„daß die roten Strahlen nicht nur die reduzierende Wirkung des Lichtes zurückgehalten, sondern sogar den Schleier, der durch die vorherige Belichtung entstanden war, zerstört hatten, so daß die Fraunhoferschen Linien sich undurchsichtig auf durchsichtigem Grunde zeigten, während es sonst umgekehrt ist," — — „daß wir bei jeder Photographie der schwach brechbaren Strahlen mit einem kräftigen Beschleuniger der Oxydation zu kämpfen haben. Ich will durchaus nicht behaupten, daß die übrigen Strahlen, z. B. Blau, dies nicht tun; sie tun es in der Tat ebenfalls, aber ihre reduzierende Kraft ist bei weitem größer als die die Oxydation beschleunigende [2])."

Eine sehr übersichtliche Zusammenfassung der Forschung über die verschiedenen Wirkungen des Lichtes der einzelnen Spektralregionen findet man auch in dem 1879 erschienenen Werke von Eder: „Über die chemischen Wirkungen des farbigen Lichtes und die Photographie in natürlichen Farben." Zu ungefähr derselben Zeit spricht aber H. W. Vogel [3]) noch die Ansicht aus, daß alle jene Berichte über die „angeblich oxydierende Wirkung der roten und gelben Strahlen" unzutreffend seien. Wie ich schon oben ausführte, hat auch Zenker die gerade bei der Poitevinschen Photochromie so überaus deutlich in die Erscheinung tretende oxydative Wirkung der längerwelligen Lichtstrahlen auf das Photochlorid bestritten und so mag es auch zum Teil den großen Erfolgen der physikalischen Seite der Zenkerschen Theorie zuzuschreiben sein, daß neuere Forscher die ganz richtige Oxydationstheorie der Solarisation und des Herschel-Effektes abgelehnt oder wenigstens unbeachtet gelassen haben. Hier sei übrigens erwähnt, daß O. Wiener [4]) die Entstehungsmöglichkeit der verschiedenen Farben in der Poitevinschen Photochromie unter Zugrundelegung der von mir zuletzt eingehend wieder begründeten Oxydationstheorie von Poitevin und Becquerel [5]) diskutiert hat und dabei zu dem Ergebnis kommt, daß meine Auffassung der Photohaloide sich sehr wohl den Erscheinungen anpaßt.

In Untersuchungen über die Solarisationserscheinungen im Rot [6]) habe ich nun ausgeführt, daß man in der Abneyschen Oxydationstheorie der Solarisation den Sauerstoff entbehren kann und daß alle Reaktionen des solarisierten Bildes sich deuten lassen, wenn man annimmt, daß die progressiven und die regressiven Reaktionen, d. h. einerseits die Halogenabspaltung, anderseits die Wiederhalogenisierung, in einen Gleichgewichtszustand gelangen, der aber in hohem Maße von der Wellen-

---

1) The Photographic Journal, Vol. XLVIII, S. 318.

2) Abney, an dem zuerst zitierten Orte.

3) Photogr. Mitteilungen, Bd. XV, S. 47.

4) Otto Wiener, Über Farbenphotographie, Leipzig 1909, S. 63.

5) Photographische Korrespondenz 1907, S. 376 und 439.

6) Phot. Korr. 1910, S. 576. — Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 44 u. f.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

länge des Lichtes abhängt [1]). Sowohl im blauvioletten wie im roten Lichte finden die beiden antagonistischen Vorgänge der Reduktion und Wiederhalogenisierung statt und in beiden Fällen ist eine Folge der Umkehrung des Reduktionsprozesses die Solarisation. Während aber im blauen Lichte die reduzierende Wirkung bei weitem die Tendenz zur Umkehrung überwiegt, wird unter dem Einfluß der weniger brechbaren Strahlen viel eher ein Gleichgewichtszustand erreicht, d. h. schon bei relativ geringer Halogenabspaltung tritt die als Solarisation sich kennzeichnende Umkehrung auf: eine Wiederhalogenisierung an der Kornoberfläche, die die zur Entwicklung erforderlichen Silberkeime wieder unwirksam macht. Es wurde a. a. O. gezeigt, daß man aus dem Verhalten der solarisierenden Schichten den Schluß ziehen kann, daß infolge der überwiegend reduzierenden Wirkung des blauen Lichtes die Dicke der Schicht des einzelnen Bromsilberkornes, die bis zum Eintritt der ersten Umkehrung der Solarisation photochemisch zersetzt ist, erheblich größer sein muß, wenn die gewöhnliche Solarisation im weißen oder blauen [2]) Lichte erfolgt, als wenn die Umkehrung im Rot, der sogenannte Herschel-Effekt, vorliegt. Hier tritt nun eine Analogie zutage, die den erwähnten von Abney und Luggin vermuteten Zusammenhang zwischen den Solarisationserscheinungen und der Farbenwiedergabe bei der Photochromie wieder durch die Teilchengröße des Silbers deutbar erscheinen läßt. Weil bei der Belichtung im Blau die progressive Reaktion weiter geht als im Rot, können sich hier die größeren blauen Silberteilchen ausbilden, während es bei der Bestrahlnng mit rotem Lichte (nach einer vorhergegangenen schwachen „action excitatrice") schon zu einem Stillstand des Prozesses kommt, wenn die Silbersubmikronen erst bis zur Größe der roten Teilchen angewachsen sind. Wurde andererseits das Chlorsilber bis zu einer erheblichen Verdunkelung diffus vorbelichtet, so vermag auch die regressive Reaktion in den weniger brechbaren Strahlen des Spektrums die blauen Teilchen an ihrer Oberfläche wieder zu halogenisieren: es tritt eine Verkleinerung der Silberteilchen zu roten ein.

Bei den Auskopierschichten, die ja lösliche Silbersalze als Sensibilisatoren enthalten, kann die Teilchenverkleinerung von Blau zu Rot dadurch zustande kommen, daß hier die organischen Säuren unter dem Einflusse des roten Lichtes die Oxydation des kolloiden Silbers vollziehen. Daß diese außerordentlich leicht von statten geht, zeigen besonders deutlich meine Versuche über die Oxydation von kolloidem Silber durch die Dämpfe von Terpentinöl [3]) usw. Von ganz besonderer Bedeutung in dieser Beziehung sind aber die direkten Beobachtungen von Siedentopf [4]) im Kardioid-Ultramikroskop, daß die polychromen Silberteilchen, die bei der photochemischen Zersetzung des Bromsilbers entstehen, bei längerer Belichtung

1) Vergleiche hierzu die Ausführungen von Wilder D. Bancroft (Journal of Physical Chemistry, Bd. 13 (1909), S. 465 und die dort zitierten interessanten Versuche von Goldstein (Journal of Physical Chemistry, Bd. 13 [1909], S. 48).

2) Daß im weißen Lichte lediglich die reduzierende Wirkung der blauvioletten Strahlen zur Geltung komme, erkannte schon Ritter. Ritter fand, daß Spektralviolett und Spektralrot, mittels eines Brennglases gemischt, das Chlorsilber reduziere, „was zeigt, daß die reduzierenden Strahlen im weißen Lichte in weit größerer Menge zugegen sein müssen als die oxydierenden". (Eder, Geschichte der Photographie, S. 96.)

3) Eders Jahrbuch für 1909, S. 102.

4) Phot. Korr. 1910, S. 274 und die dazugehörige Farbentafel.

wieder ausbleichen. Auch die außerordentlich interessanten Untersuchungen von M. P. Villard[1]) über die „action protectrice" des roten Lichtes bei einer allgemeinen diffussen Verschleierung von Auskopierschichten, die bis zu 30 Tagen dem Lichte einer Nernstlampe in einem Spektralapparat ausgesetzt waren, gehören hierher. In diesem Falle soll nach Villards Angaben, die durch die Reproduktion einer Spektralaufnahme belegt werden, das Licht im Spektralrot die Verschleierung durch das diffuse Licht vollständig verhindert haben. (S. hierzu auch S. 328.) Bei den Auskopierschichten ist übrigens zu beachten, daß die unter normalen Verhältnissen, d. h. im weißen Lichte entgegengesetzt gerichtete beschleunigende Wirkung der löslichen Silbersalze im roten Lichte fortfällt.

Wir sehen also, daß die Anschauung Ritters von der oxydierenden Wirkung der roten Strahlen zur Erklärung der „Farbenanpassung" des Chlorsilbers ausreichend ist, wenn man wieder die Farben der Photochloride als Funktion der in ihnen enthaltenen Silberteilchen auffaßt.

Eine andere Auffassung der Farbenanpassung der Photohaloide ist von Fr. Weigert vertreten worden,

nämlich die Möglichkeit eines eigenartigen photomechanischen Effektes, der im Gegensatz zu dem longitudinalen Effekt des Lichtdruckes als transversaler Effekt aufgefaßt werden müßte[2]). „Weigert hat gefunden, daß gewisse kolloide Systeme nach Belichtung ganz spezifische, von Farbe und Polarisationszustand des erregenden Lichtes abhängige, dauernde Zustandsänderungen zeigen, die gewissermaßen die Frequenz und die Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung festhalten. Bei diesen Anpassungsvorgängen, die besonders deutlich an den Photochloriden auftreten, bleibt die Menge des färbenden Bestandteiles (hier das kolloide Ag) unverändert; es handelt sich um eigenartige Wirkungen zwischen benachbarten, verschiedenartigen Molekülaggregaten (Ag + AgCl), die zu Mizellen vereinigt sind. Ist eine der Molekülarten ein Elektronengeber, eine andere ein Elektronenfänger, so können durch Bestrahlung innere lichtelektrische Effekte zustandekommen, deren Verlauf von dem Mengenverhältnis der Molekülarten und von dem relativen Abstand zwischen Geber und Empfänger abhängt. Trifft Strahlung von bestimmter Frequenz und Polarisationsrichtung auf das System auf, so wird der Elektronengeber nach bekannten Gesetzen ein Elektron aussenden, und zwar in einer Richtung, welche durch den elektrischen Vektor der Strahlung und die Momentan-

1) Journal de Physique 1907, S. 453.

2) Referat von K. Schaum über Kolloidchemie und Photochemie, Kolloid-Zeitschr. Bd. 31, S. 259 (1922).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bewegung des Elektrons gegeben ist; dieses Elektron kann von einem Empfänger aber nur dann aufgenommen werden, wenn dieser sich in ganz bestimmter Richtung und Entfernung von dem Geber befindet; andernfalls kehrt das Elektron zum Sender zurück. Weigert nimmt nun an, daß infolge von Ladungsverschiebungen auch elektrostatische Massenverschiebungen in der Richtung des Elektronentransports zustande kommen, d. h. daß sich die Entfernung zwischen Geber und Empfänger verändert. Durch diese Vorgänge tritt, wie hier nicht mit Einzelheiten dargelegt werden kann, einmal eine Aufhellung in der Erregungsfarbe sowie eine Absorptionsvermehrung für Strahlung höherer Frequenz und außerdem eine Anisotropie des Systems auf, deren optische Achse mit der Richtung des Elektronentransportes zusammenfällt"[1]).

Der Herausgeber möchte hierzu nur bemerken, daß die Annahme, es bleibe bei der Farbenanpassung der Photochloride „die Menge des färbenden Bestandteiles (hier das kolloide Ag) unverändert," bei der Farbenwiedergabe in der Poitevinschen Photochromie jedenfalls nicht zutrifft, da hier, wie oben ausgeführt wurde, sicher eine Oxydation bzw. Chlorierung des Silbers im Lichte eintritt.

Es mögen hier einige nähere Angaben über die Photobromidschichten[2]) eingeschaltet werden.

Da die Photohaloide mit kolloidem Silber „angefärbte" Silberhaloide sind, so stellt man sie einfach durch „Anfärbung" her. Dabei kann man sich die separate Herstellung des Silbersols sparen, indem man z. B. Bromsilber mit Silbernitratüberschuß ausfällt und dann ein gelindes Reduktionsmittel zufügt, das zwar lösliche Silbersalze zu kolloidem Silber reduziert, Bromsilber selbst aber zunächst intakt läßt, z. B. Ferrozitrat[3]). Man behandelt das Reaktionsgemisch nach einigem Waschen mit Salpetersäure, um ungebundenes Silber zu entfernen und erhält so schön violett gefärbtes Photo-

---

1) S. insbesondere Zeitschr. phys. Chemie, **101**, 414 (1922).

2) Derartige Photobromidschichten würden, da sie direkte Positive in der Kamera geben und eine sehr gute Panchromasie zeigen, von erheblichem praktischen Wert sein für die Raster-Farben-Photographie. Leider ist die Gesamtempfindlichkeit der Schichten außerordentlich gering und eine erhebliche Steigerung derselben durch Reifungsprozesse scheint an prinzipiellen Hindernissen zu scheitern. Im übrigen s. S. 572 über die Ausbleichbilder auf Jodsilber.

3) Vgl. Lüppo-Cramer, Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide, Bd. II, S. 360.

bromid, das sich besonders unter der peptisierenden Mitwirkung von Bromionen in Gelatine zu homogen feinkörnigen rosarot gefärbten Emulsionen verteilen läßt. Nach dem Wiederauswaschen des Bromsalzes kann die Emulsion in bekannter Weise gegossen werden.

Diese hellroten Photobromidplatten zeigen nun ein sehr merkwürdiges Verhalten bei der Belichtung im Tageslichte. Sie werden nicht dunkler, wie es Lea von seinen Papieren angibt, sondern sie bleichen in wenigen Minuten im diffusen Tageslichte zu einem hellen Grauweiß aus. Wenn man die Schicht z. B. unter dem Chapman Jones-Plate-Tester etwa $^1/_2$ Stunde belichtet (Tageslicht), so beobachtet man schon bei gelbem Lichte einen überraschenden Effekt, der zu dem seltsamsten gehört, was ich in meiner Praxis erlebte.

Man sieht die ganze Skala hellgrau bis weiß auf dem roten Grunde, so daß man unwillkürlich auf den Gedanken kommt, daß das Photobromid zu Bromsilber zurückgebildet sei. Legt man die Platte in gewöhnlichen Metol-Entwickler, so entwickelt sich in kurzer Zeit ein völlig klares, aber umgekehrtes Bild auf schwarzem Grunde. Interessant ist, daß man auf den Photobromidschichten bei noch längerer Belichtung (etwa $1^1/_2$ Stunden) in den ersten Feldern deutlich den Beginn der „zweiten Umkehrung der Solarisation“ erhält, indem die ersten Zahlen der Skala bei der Entwicklung wieder dunkel statt hell wurden. Als Analogie zu einer zweiten Umkehrung der Solarisation tritt auch bei direkter weiterer Belichtung der Photobromidschicht nach eingetretener Ausbleichung eine starke Dunkelfärbung ein, die auch nach dem Fixieren einen deutlichen Rückstand läßt. Diese Wiederdunkelfärbung des ausgeblichenen Photobromides hat keinerlei ausgesprochene Farbennuance, sondern ist neutralgrau. Badet man die Photobromidgelatine in einer 1 %igen Silbernitratlösung und belichtet sie nach dem Trocknen unter der Skala, so erhält man ein ganz anderes Resultat: das Licht bleicht nicht mehr aus, sondern färbt stark dunkel, bei der Entwicklung entsteht nicht mehr ein umgekehrtes, sondern ein normales Bild, wenn auch, sowohl bei chemischer wie bei physikalischer Hervorrufung, stark verschleiert. Dieser Versuch steht wiederum in Analogie zu der Tatsache, daß halogenabsorbierende Agenzien auch den Eintritt der Solari-

sation bei gewöhnlicher Bromsilbergelatine verhindern[1]). Auch Befeuchtung der Photobromidschicht mit Natriumnitrit bewirkte eine rasche starke Dunkelfärbung im Lichte.

Die beschriebenen Reaktionen ließen es als nicht unmöglich erscheinen, daß die im Photobromid vielleicht unauswaschbar von der Peptisierungsprozedur zurückgebliebenen Bromidspuren die geringe Menge kolloiden Silbers zu Bromsilber bei der Belichtung umgewandelt haben könnten. Es wurde deshalb Photobromid nach der Entfernung des überschüssigen Silbers mit Salpetersäure nur ausgewaschen und ohne Bromidzusatz in Gelatine verteilt. Wendet man den von mir schon bezüglich reinen Bromsilbers angegebenen Kunstgriff[2]) an, zunächst nur wenig Gelatine zu nehmen, so läßt sich das Photobromid ganz gut zu einer feinen Suspension verteilen, wenn auch bei weitem nicht so gut wie unter Zuhilfenahme von Bromid. Auch solche Schichten bleichten jedoch im Lichte aus, wenn auch bei einigen meiner sehr zahlreichen Versuche unter mancherlei Variierungen der Arbeitsweise eine deutliche Verdunkelung vorherging. Aber auch solche Platten, die also sich den Carey Leaschen Papieren ähnlich verhielten, gaben bei der Entwicklung stets umgekehrte Bilder. Man kann nach diesen Befunden die Annahme, daß die Ausbleichung des Photobromides auf eine Mitwirkung von in der Schicht vorhandenen Bromidspuren zurückzuführen sei, nicht aufrechterhalten. Auch spricht der Rückstand nach direktem Fixieren der bis zur Ausbleichung und Wiederverdunkelung teilweise belichteten Platten dafür, daß wenigstens in der Gesamtheit der Schicht mit fortschreitender Belichtung von Anfang an zunehmend mehr Silberkeime gebildet wurden. Bevor wir indessen zu Erklärungsversuchen jener interessanten Phänomene übergehen, sollen noch einige experimentelle Daten mitgeteilt werden.

Die angegebene Methode zur Herstellung von Photobromid durch Reduktion von löslichem Silbersalz durch ein geeignetes kolloides Silber lieferndes Reduktionsmittel in Gegenwart von Bromsilber liefert recht variierende Photobromide. Aus diesem Grunde habe ich die beschriebenen Versuche auch noch mit einem auf andere Weise hergestellten Photobromid angestellt.

Zur Herstellung eines die in Rede stehenden Photobromidreaktionen besonders schön zeigenden Produktes ist es wesentlich, das Bromsilber nicht mit zu viel Silber „anzufärben". Die besten Resultate erhielt ich nach folgender Vorschrift, die ich im ganzen etwa 20 mal mit sehr gut übereinstimmenden Ergebnissen befolgt habe.

Zu 2 l sorgfältig destillierten Wassers werden einerseits ganz genau 3 g Bromkalium, anderseits zu 2 l Wasser genau 4 g Silbernitrat zugefügt. Die Silberlösung wird alsdann unter kräftigem Schütteln in die Bromidlösung gegeben, wobei ein

---

1) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, Halle 1907, S. 139. Dieses Buch S. 586 u. f.

2) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1908, S. 65, insbesondere Fußnote 2.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bläulichweißes opalisierendes Sol entsteht. Zu diesem Bromsilber wurde 1 cm^3 einer kolloiden Silberlösung gefügt, die nach Carey Leas Vorschrift mittels Ferrozitrat erhalten war und die einen Gehalt von 1,6% Ag hatte [1]). Diese geringe Menge Silber, die nur 0,4% des Bromsilbers ausmacht, färbt das Sol nur etwas gelblich. Sobald man Elektrolyte zufügt, wird die Lösung hellrotviolett. Man fügt 100 cm^3 konzentrierte H_2SO_4 hinzu und schüttelt einige Zeit kräftig. Es setzt sich dann am Boden ein zusammenfließender voluminöser Klumpen ab, von dem man abgießt, wenn auch die überstehende Lösung noch etwas fein suspendiertes Photobromid enthält. Behandelt man das Gelgemisch mit Salpetersäure (je 10 cm^3 konzentrierte HNO_3 und Wasser), so geht noch etwas Silber in Lösung, was beweist, daß weniger als die zugesetzten 0,4% Ag adsorbiert wurden. Das schöne hellrote Photobromid wird nun gründlich gewaschen und alsdann mit 100 cm^3 10%iger Gelatinelösung + 1 g KBr (60° warm) übergossen. Die Peptisierung geht langsam vor sich; es ist gut, andauernd kräftig zu schütteln und man erhält dann in 15—30 Minuten eine homogene feinkörnige Emulsion, die zum Erstarren ausgegossen und gründlich gewaschen wird. Verwendet man anstatt der angegebenen Menge von Silbersol eine größere, z. B. die zehnfache Menge, so wird das Photobromid intensiver gefärbt und zeigt dann die Ausbleichung im Lichte viel weniger deutlich, wenn auch immerhin feststellbar. Bei der Entwicklung lieferten auch solche Produkte wie überhaupt sämtliche von mir versuchteu Präparate umgekehrte Bilder, so daß hier ein von den Versuchsbedingungen in ziemlich weiten Grenzen unabhängiges Moment vorzuliegen scheint.

Versuchen wir die eigenartige umgekehrte Entwicklung des Photobromides unserem Verständnisse näher zu bringen, so ziemt es sich zunächst, die Anschauung Carey Leas zu hören. Der Forscher [2]) sagt:

„Aus dem Vorhergehenden ersieht man, daß rotes Photobromid trotz seiner intensiven Färbung sich gegen Licht so verhält wie normales Bromsilber, welches eine so starke Lichtwirkung erhalten hat, daß eine weitere Fortsetzung derselben eine Umkehrung bewirken würde, und daß ein weitaus größeres Verhältnis seiner Moleküle in Tätigkeit ist. Bei dem latenten Bilde, das durch das Licht im normalen Bromid gebildet wurde, scheint es, daß die veränderten Partikelchen, obwohl zahlreich genug, um ein Entwicklungsbild zu geben, doch nicht so zahlreich sind, um wahrnehmbar zu werden oder um die Farbe zn verändern.

Das Photobromid dagegen besteht in seiner ganzen Masse aus diesen Partikelchen, darum bringt es, wenn es dem Lichte ausgesetzt wird, die Partikelchen um eine Stufe weiter, d. h. die Lichtwirkung bringt sie zum umgekehrten oder ‚solarisierten' Zustande; die vom Lichte getroffenen Teile entwickeln sich daher weniger dicht als die nicht belichteten."

Wie ich schon oben andeutete, zeigt sich die von Lea bemerkte Analogie der umgekehrten Entwicklung des Photobromides mit dem Phänomen der Solarisation auch in der die Umkehrung verhindernden

---

1) Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908, S. 80.

2) A. a. O. S. 38.

Wirkung halogenabsorbierender Agenzien. Wir kommen damit wiederum zu der bereits von mir im Anschlusse an Hurter und Driffield, Sterry, Luggin u. a.[1]) gegebenen Deutung, daß man für den Eintritt der Solarisation das abgespaltene Brom in irgendeiner Weise verantwortlich machen muß. Allerdings scheint die ohne Entwicklung direkt sichtbare Ausbleichung des im Photobromid adsorbierten kolloiden Silbers anzuzeigen, daß hier vorübergehend eine Bromierung im Lichte erfolgt, die nur auf Kosten anderer Moleküle Bromsilber erfolgen kann, wie auch der Befund zeigt, daß beim direkten Fixieren die belichteten Photobromidteile sukzessive mehr Silber als Rückstand lassen. Meine Auffassung berührt sich hier mit der von Luggin gegebenen. Luggin[2]) schreibt:

„Wir wollen ein einzelnes Bromsilberkorn, das in das sensitierende Kolloid einer Emulsion eingebettet ist, ins Auge fassen. Die Reduktionsvorgänge werden bei Beginn der Belichtung an jenen Stellen am lebhaftesten einsetzen, die dem Lichte am direktesten ausgesetzt sind. Von dort aus wird die Bildung von Subsalz an der Oberfläche weiterschreiten, bis das ganze Korn damit umhüllt ist.

In das Innere des Kornes wird dieser Reduktionsvorgang, der das latente Bild erzeugt, kaum tief eindringen, weil es ja dort an einem Reduktionsmittel fehlt, welches das freiwerdende Brom immer wieder absorbiert. Während also der Bromdruck auf der Oberfläche zunächst noch gering bleibt, wird er im Inneren rasch steigen, bis er dem Dissoziationsdruck des Silberhalogens annähernd das Gleichgewicht hält; es sind dann die Bedingungen für Solarisationsvorgänge gegeben. Schließlich wird sich aber auch an der Oberfläche des Kornes Solarisation einstellen, und zwar um so rascher, je mangelhafter der Sensitator wirkt und je niederer der Dissoziationsdruck des Silbersalzes ist.

Es kann dazu kommen, daß auch die bereits in Subsalz verwandelten Partien Solarisation erleiden, trotzdem vielleicht das Korn in seiner Ganzheit immerfort Brom verliert. Wenn sich auch an den solarisierenden Teilchen eine Oxydation vollzieht, kann doch das Solarisationsprodukt immer noch bromärmer sein als das ursprüngliche Salz."

1) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 151.
2) Eders Jahrbuch 1898, S. 161.

An einer anderen Stelle[1]) erwähnt Luggin bezüglich direkt sichtbarer Umkehrungsvorgänge folgendes, wobei er besonders das Jodsilber im Auge hat:

„Werden Silberhalogene durch eine geeignete Vorbelichtung geschwärzt, dann mit Oxydationsmitteln behandelt und hierauf wieder exponiert, so zeigt sich ein Rückgang der früher erhaltenen Dunkelfärbung. Die Behandlung mit einem Oxydationsmittel ist wesentlich; in Gegenwart reduzierender Substanzen hellt sich das dunkel gewordene Jodsalz nicht wieder auf. Abney ist deshalb überzeugt, daß man es bei der photographischen Solarisation mit einem Oxydationsvorgang zu tun habe."

Luggin hat hier die auch von mir[2]) eingehender besprochenen, der Solarisation nicht ganz unähnlichen Reaktionen im Auge, die schon Bayard[3]), Herschel[4]) und Hunt[5]) bekannt waren und die auch den Versuchen von Lassaigne und Hrudnik zugrunde liegen. Wie wir später sehen werden, bieten sich bei der photographischen Reaktion des Photojodides wieder noch kompliziertere und unerwartete Verhältnisse dar, so daß man hier, wie überall in photographischen Dingen, um mit Luggin zu reden, „mit Generalisierungen sehr vorsichtig sein muß".

In ähnlichem Sinne wie Luggin macht auch Baur[6]) das Halogen für die Solarisationsvorgänge verantwortlich. Baur führt einen höchst merkwürdigen Versuch an, der die Dissoziation des Bromsilbers im Lichte und eine Wanderung des abgespaltenen Broms zeigt. Er füllte Photobromid-Kollodiumemulsion in ein Reagenzglas und setzte die erstarrte Gallerte einige Tage dem Sonnenlichte aus. Er bemerkte dann, daß das lilafarbene Photobromid sich oberflächlich dunkelviolett färbte und sah beim Durchschneiden des Gallertzylinders, daß das Photobromid im Innern, wohin das Licht nicht durchdrang, zu weißem Bromsilber oxydiert war. Durch eine derartige Wanderung des Halogens im Lichte, eine Destillation des Chlors oder Broms von tieferen Kornschichten nach den vorderen, will Baur auch den Solarisationsvorgang erklären.

1) L. c, S. 159.
2) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, S. 153.
3) Eder, Geschichte der Photographie, Halle 1905, S. 241.
4) Philosoph. Transact. London 1840, Separatdruck S. 52.
5) Robert Hunt, Researches on Light, London 1854, S. 95 und 360.
6) Eders Jahrbuch für 1904, S. 609.

Schon zu den Zeiten der Daguerreotypie nahm man an, daß das photochemisch abgespaltene Jod von der metallisch-silbernen Unterlage aufgenommen würde, also gewissermaßen eine chemische Sensibilisierung des Jodsilbers durch Silber.[1]) Auch Scholl[2]) beobachtete bei seinen Jodsilberplatten, die er durch Jodierung von Glasspiegeln herstellte, daß eine Jodierung der Silberunterlage stattfand. Scholl nimmt auch eine Art Wanderung des Jodes bei der Belichtung an[3]). Auch Léon Warnerke[4]) beschreibt schon einen hierhin gehörenden Versuch. Er übergoß eine versilberte Glasplatte mit Bromsilberkollodiumemulsion und löste nach der Entwicklung die ganze Kollodiumschicht mit Alkohol und Äther auf. Dabei fand er, daß die Silberschicht gerade unter dem entwickelten Bilde angegriffen war.

An dieser Stelle möchte ich nicht verfehlen, auf ein Argument einzugehen, das mehrfach gegen meine Annahme, daß sich bei der Belichtung der Silberhaloide eine feste Lösung beziehungsweise eine Adsorptionsverbindung von AgHal mit Ag bildet, angeführt worden ist. Ich finde eine Besprechung hierüber zuerst bei Heyer[5]). Heyer beschreibt hier einen ihm von R. Luther mitgeteilten Versuch[6]), den ich zugleich mit der Interpretation durch Heyer hier wörtlich zitiere:

„In einem an beiden Enden geschlossenen Röhrchen befand sich in der einen Hälfte feuchtes Chlorsilber, in der anderen metallisches Silber in Form eines feinen Silberspiegels. Bei längerer Belichtung färbte sich nun nicht nur das Chlorsilber dunkel, sondern auch das Silber verlor seinen Glanz und nahm eine violette Färbung an.“

„Die Annahme, daß durch Chloraustritt auf der einen Seite freies Silber entstände, auf der anderen Seite aber aus einer äquivalenten Menge Silber sich Chlorsilber bildete, widerspräche

1) Vgl. Eders Handbuch, Bd. II (1898), S. 32 und 111. W. Frankenburger (Zeitschr. physik. Chemie, Bd. CV, S. 325) sagt, daß in heteropolaren Kristallgittern in der Nachbarschaft eingelagerter Metallkeime eine Lockerung der Elektronen zu erfolgen vermag. S. auch Frankenburger l. c. S. 314.

2) Archiv f. wissensch. Photogr., Bd. I, S. 254.

3) S. auch Wiener S. 231.

4) Photogr. Mitteilungen, Bd. 15 (1879), S. 71.

5) Fr. Heyer, Untersuchungen über das hypothetische Silbersubchlorid Inaugural-Dissertation, Leipzig 1902, S. 22.

6) Später auch beschrieben von Weiß, Zeitsch. f. physik. Chemie. Bd. LIV (1906), S. 311.

nur dann dem zweiten Hauptsatze nicht, wenn entweder das entstehende Silber eine kleinere „Affinität“ besäße als das verschwindende, oder wenn anderweitige die Abnahme der freien Energie bedingende Vorgänge stattfänden.“

„Demgemäß bleiben also nur folgende Möglichkeiten übrig. Entweder hat sich eine feste Lösung von Ag in AgCl gebildet, oder man nimmt an, daß durch den Austritt von Chlor nur eine chlorärmere Silberverbindung, das Subchlorid, entstanden ist.“

Da Heyer auf Grund seiner weiteren Untersuchungen auch schon aus dem Resultate kommt, daß kein Grund vorhanden sei, die Existenz von Subhaloiden anzunehmen, entgegen allen früheren Behauptungen“ (l. c. S. 63), so finden wir in den Heyerschen Ausführungen schon die Entkräftung jenes Einwandes gegen die Adsorptionstheorie. Es sollte keines Hinweises bedürfen, daß zwischen einem Silberspiegel und der Form, wie wir uns das Silber, das durch Belichtung aus Halogensilber entsteht, zu denken haben, ein recht großer Unterschied besteht, wenn auch nicht vom „rein chemischen“, so doch sicherlich vom kolloidchemischen Standpunkte. Nach den Untersuchungen von Prange, Barus und Schneider, Zsigmondy[1]) und anderen bestehen zwischen den verschiedenen Formen des Silbers, vom Hydrosol bis zum Metall, recht große Energiedifferenzen, die z. B. größer sind als die zwischen den allotropen Modifikationen von Phosphor, Kohlenstoff und Schwefel. Durch die Gesetze der Oberflächenenergie[2]), die sich bei der photochemischen Zersetzung des Halogensilbers eigentlich ganz selbstverständlich geltend machen müssen, werden jene Energiedifferenzen natürlich total verändert.

Ich möchte auf Grund meiner beschriebenen Versuche der von Baur gegebenen Vorstellung mit der Modifikation zustimmen, daß jene Wanderung des Halogens auch innerhalb ein und desselben Kornes sehr wohl denkbar ist, da wir ja in so einem Photobromid-„Korn“ ein außerordentlich kompliziertes „disperses System“[3]) anzunehmen haben, innerhalb dessen vielleicht auch der durch die Belichtung entstehende Gasdruck Gesetzen gehorchen wird, die wir vorläufig noch gar nicht kennen, innerhalb dessen sich

1) Vgl. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 14.

2) Vgl. Wolfgg. Ostwald: „Allgemeine Energetik der Dispersoide“ in seinem „Grundriß der Kolloidchemie“, Dresden 1909, S. 126. u. f.

3) Wolfgg. u. Wilh. Ostwald. Vgl. Wilh. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., Leipzig 1909, S. 529 u. f.

wohl auch adsorbiertes Silber auf Kosten anderer Moleküle desselben „Kornes“ bromieren und damit den Beginn der Silberabscheidung an der Oberfläche bei der Entwicklung verhindern kann. Besonders der starke Einfluß der Korngröße oder wohl richtiger gesagt, der Gelstruktur des Bromsilbers auf den Eintritt der Solarisation [1]) erscheint bei der Annahme der Vorstellungen Luggins und Baurs nicht unverständlich. Allerdings bleiben viele Fragen hier vorläufig ungelöst. Es scheint mir aber besser, diese Probleme noch offen zu lassen für interessante Untersuchungen, als sie mit einigen vorgefaßten Hypothesen der Beachtung zu entziehen.

Die Entwicklung eines Lichteindruckes auf Photojodidgelatine bietet wieder eine neue Überraschung. Carey Lea schreibt über sein Photojodid a. a. O., Seite 43:

„Beim Photojodid ist die Lichtwirkung wie beim Chlorid, nicht umgekehrt, sondern positiv. Zuweilen kommt es jedoch vor, daß die vom Lichte getroffenen Stellen heller herauskommen als die unbelichteten, daher auch hier das Bild ein umgekehrtes ist. Es scheint daher, daß in dieser Beziehung das Photojodid zwischen dem Bromid und Chlorid steht.“

Photojodid stellte ich wieder durch gemeinsames Ausflocken der Hydrosole von Jodsilber und Silber her, ganz analog wie beim Photobromid beschrieben. Nach der Behandlung des Gelgemisches mit verdünnter Salpetersäure erhält man ein ziemlich schmutzigrot gefärbtes Photosalz, welches nach längerem Schütteln mit wenig Gelatine (vgl. o.) sich einigermaßen verteilt. Eine bessere Zerteilung des Gelaggregates fand wiederum statt, wenn der Mischung von Photojodid mit Gelatine etwas Jodkaliumlösung als Peptisationsmittel zugefügt wurde. Da aber Jodsalze sehr leicht vom Jodsilber adsorbiert werden [2]), habe ich die ausschlaggebenden Versuche mit Schichten angestellt, die ohne Anwendung des peptisierenden Jodkaliums in Gelatine verteilt waren.

Bringt man die noch nasse gequollene rote Photojodidgelatine ans Tageslicht, so bleicht sie in wenigen Minuten zu einem ganz reinen Gelbweiß aus. Diese rasche, völlige Ausbleichung, die ich schon früher vom bindemittelfreien Photojodid [3]) beschrieb, tritt nicht mehr ein, wenn die Schicht eingetrocknet ist; in diesem Falle bleicht das rote Photojodid nur zu einem hellen Grün. Hierzu möge erwähnt werden, daß Baur [4]) von seinen Photochlorid-Gelatineemulsionen berichtet, daß im Lichte deren Purpurfarbe „in die hellgraugrüne Farbe des feinst verteilten Silbers“ überging. „Offenbar“, sagt Baur, „findet hier dieselbe Reduktion durch die Gelatine statt, die im Chlorsilbergelatinepapier

1) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, S. 142 u. f.

2) Vgl. Lottermoser und Rothe, Zeitschrift für physik. Chemie, LXII, 3, S. 359; A. Rothe, Über die Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch Jodsilber, Inaugural-Dissertation, Leipzig 1908.

3) Phot. Korr. 1907, S. 539.

4) Eders Jahrbuch 1904, S. 609.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

im Lichte sich vollzieht." Meine Versuche zeigten hingegen, daß, wenigstens bei Photobromid und -Jodid, eine chemische Mitwirkung der Gelatine zum Ausbleichen nicht erforderlich ist, indem sowohl die bindemittelfreien Photohaloide wie ihre Suspensionen in Kollodium ebenso im Lichte ausbleichen. Übrigens hat eine Notiz von Guntz[1]) hier ihre Stelle. Danach wurde das anfänglich violette „Silbersubchlorid" bei fortschreitender Belichtung grau gefärbt, was nach Guntz daher rührt, daß das Halbchlorsilber im Lichte in Silber und Chlor zersetzt wird. Salpetersäure soll alsdann Silber ausziehen. Meine Photochloridgelatineplatten zeigten indessen nach intensivem Anlaufen im Lichte völlige Widerstandsfähigkeit gegen Chromsäure und Salpetersäure.

Die Ausbleichung des Photojodides ist, wie der beschriebene Versuch zeigt, ebensowenig wie die des Photobromides[2]) an die Gegenwart von Oxydationsmitteln oder von Haloidsalzen gebunden, sie wird aber verhindert und durch eine photochemische Schwärzung ersetzt, sobald ein Halogenabsorptionsmittel zugegen ist, z. B. Silbernitrat oder Ferrozyankalium. Es scheinen hier also die Vorgänge in bezug auf die direkte photochemische Veränderung ganz zu verlaufen wie beim Photobromid. Hingegen verhält sich bei der Entwicklung das Photojodid durchaus nicht wie das Photobromid, sondern ich fand hier bei allen Versuchen die Angabe Leas bestätigt, daß das Photojodid normale, d. h. nicht umgekehrte Bilder liefert. Dieses vom Photobromid so abweichende Verhalten des Photojodides ist um so überraschender, als gerade Jodsilbergelatine so besonders leicht der Solarisation unterliegt[3]), so daß hier wieder überall neue Probleme anstatt erwarteter Lösungen auftauchen. Die Photojodidgelatine läßt sich ebenso wie reine Jodsilbergelatine am besten physikalisch entwickeln und zeigt eine ähnliche Farbenempfindlichkeit wie mit Silber angefärbtes Brom- und Chlorsilber. Allerdings gaben meine Emulsionen von Photobromid und -Jodid nicht die Farben als solche wieder, sondern die Ausbleichung erfolgte unter allen Farben gleichmäßig zu hellem Graugrün. Aus Leas Angaben (l. c. S. 39) geht hingegen hervor, daß sein Photobromid sehr wohl die Farben bis zu einem gewissen Grade „richtig" wiedergab, wovon besonders interessant ist, daß unter gelbem Glase auch solche Papiere, die im weißen Lichte dunkel wurden, ausbleichten. Bezüglich des Photojodides und seiner Veränderung im Lichte finden wir bei Lea nur die Notiz l. c. S. 43: „Licht wirkt nur langsam darauf ein, indem es die Farbe in ein grünliches Grau verändert." Es sei hier noch besonders darauf aufmerksam gemacht, daß auch bei den Umkehrungserscheinungen auf Photobromid stets die Wirkung des Blau dominiert.

---

1) Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 209.

2) Da meine Photochloridschichten stets im Lichte dunkler wurden, während Photobromid und Photojodid stets ausbleichten, so lag der Verdacht nahe, daß vielleicht auch die von mir gewählte ganz andere Darstellungsmethode des Photochlorides hier von Einfluß sein könnte. Es wurde daher auch Photochlorid durch gemeinsame Ausflockung der Hydrosole von Ag Cl und Ag in der beim Photobromid genau beschriebenen Weise hergestellt. Auch derartig gewonnene Photochloridschichten färbten sich jedoch im Lichte dunkel. Der hier ausschlaggebende Faktor scheint also doch die Natur des Halogens zu sein.

3) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, S. 152.

Bezüglich der vielen sich zum großen Teil widersprechenden Angaben über die Fähigkeit der verschiedenen Photohaloide, zu Weiß auszubleichen und die Versuche zur Erklärung dieser Erscheinung von Seebeck bis Günther verweise ich auf das Kapitel zur Photochemie der Photohaloide S. 184. Hierzu möchte ich noch historisch nachtragen, daß nach Zenker[1]) schon von J. Herschel u. a. nachgewiesen wurde, daß auch Bromsilber die identischen Farben, obwohl viel unklarer als das Chlorsilber, annimmt, während dieselben durch Jodsilber umgekehrt, d. h. durch die komplementären Farben ersetzt worden sein sollen. Auch Hrudnik[2]) beobachtete bei seinen Versuchen ähnliches. Auch verdient hier erwähnt zu werden, daß schon Becquerel[3]) beim Chlorsilber beobachtete, daß die Farbenausbildung durch Silbernitrat vereitelt wurde.

Bezüglich der Wirkung intermittierender Belichtung, der Röntgenstrahlen und anderer Energiearten auf die Photobromidgelatine sei auf die Originalarbeit von Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, S. 426, verwiesen.

Entwicklung von Photobromid.

Die Möglichkeit, ein auf rein chemischem Wege erzeugtes Photobromid durch Peptisierung mit Brom-Ionen in Gelatine wieder zu einer Emulsion zu verteilen, ist auch zur Entscheidung der Frage von Bedeutung, ob das Vorhandensein von adsorbiertem Silber allein genügt, um die chemische Entwicklung des photographischen Bildes in die Wege zu leiten. Da ja auch die Silberhaloide je nach ihren physikalischen Verhältnissen sehr verschieden rasch durch die Entwicklerlösungen reduziert werden[4]), so wäre es immerhin möglich, daß noch andere Momente außer dem Silberkeim bei der Entwicklung mitspielten, wie etwa die von Arrhenius nachgewiesene Änderung der elektrischen Leitfähigkeit der Silberhaloide durch die Belichtung[5]). In dieser Beziehung liegen verschiedene Versuche vor, so von Abegg und Herzog[6]), von Herm. Weiß[7]), von dem Verfasser[8]), doch beschränken sich alle diese Versuche natürlich darauf, einen Metallkeim mit der Oberfläche des Bromsilbers in Berührung zu bringen, und ihr teilweise negatives oder zweifelhaftes Ergebnis ist daher nicht von überzeugender Bedeutung für die wichtige Frage, ob man dem durch die Belichtung entstandenen Silberkeim allein die Auslösung der Entwicklung zu schreiben darf. Anders liegen die Verhältnisse, wenn man reines Photo-

1) Zenker, Lehrbuch der Photochromie; Neuausgabe von Schwalbe; Braunschweig 1900, S. 41 und 103.

2) Phot. Korr. 1903, S. 545.

3) Zenker, l. c., S. 42.

4) Vgl. meine Untersuchungen über die Reduktionsfähigkeit des Bromsilberhydrosols und die Natur des chemischen Schleiers in: Lüppo-Cramer, „Photogr. Probleme“, Halle 1907, S. 122 u. f.

5) Eders Jahrbuch f. 1895, S. 201.

6) Archiv f. wiss. Photogr., Bd. I, S. 114.

7) Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. LIV, 3. Heft, 1906, S. 328.

8) Phot. Korr. 1901, S. 145 u. f.

bromid der Entwicklung unterwirft. Dies ist nun nur innerhalb einer regelrechten Emulsion möglich, da auch in Gelatine nur mechanisch verteilte Silberhaloide allerhand störende Unregelmäßigkeiten bei der Reduktion zu zeigen pflegen. Die Peptisation ist nun eine vortreffliche Methode, um das grobflockige Photobromid wie auch das zum Vergleich notwendige normale Bromsilber in den emulgierten Zustand zu bringen.

Es wurde das AgBr-Hydrosol aus 5 g $AgNO_3$ + 20 ccm einer kolloiden Ag-Lösung (mit 5 proz. Ag) mit Schwefelsäure ausgefällt und dann mit Salpetersäure vom überschüssigen Silber befreit. Es entstand so blauviolettes Photobromid, das nach gründlichem Auswaschen mit 250 ccm 10 proz. Gelatinelösung + 10 ccm 10 proz. KBr-Lösung peptisiert wurde, wodurch eine makroskopisch völlig homogene rosenrot gefärbte Photobromid-Emulsion entstand. Zum Vergleich wurde eine Emulsion von reinem Bromsilber in genau derselben Weise hergestellt und zwar wurde dieses, um möglichst andere Momente, die einen verschleiernden Einfluß ausüben könnten, mit kontrollieren zu können, nach dem Ausfällen mit Schwefelsäure zuerst auch noch mit Salpetersäure behandelt, der annähernd diejenige Menge Silbernitrat zugefügt war, die bei der Herauslösung des überschüssigen Silbers bei der Herstellung des Photobromides entstehen mußte. Die beiden selbstverständlich bei inaktinischem Lichte hergestellten Emulsionen wurden nach dem Erstarren durch Waschen von dem zur Peptisierung verwendeten Bromkalium befreit und dann wurden in bekannter Weise Trockenplatten daraus hergestellt. Bei der chemischen Entwicklung ergab sich das Resultat, daß die reine Bromsilberemulsion fast völlig klar blieb, während die Photobromidplatte sich sofort vollständig schwärzte. **Es genügt also in der Tat das adsorbierte Silber allein, um die chemische Entwicklung einzuleiten.** S. indessen die Ausführungen auf S. 219.

Mit der Erkenntnis, daß die Photohaloide nichts weiter sind als Adsorptionsverbindungen von AgHal mit Ag, war nun aber das Problem des latenten Bildes noch durchaus nicht erschöpfend gelöst, denn die komplizierten Vorgänge der Entwicklung, der Solarisation und anderer Phänomene verlangten noch eine große Reihe von Aufklärungen. Der Verfasser legte seine auf Grund experimenteller Untersuchungen gewonnenen Anschauungen 1911 in einem kleinen Buche „Das latente Bild“ (Halle 1911) nieder. 1913 schrieb auch M. Andresen eine Monographie: „Das latente Lichtbild“ (Halle 1913). Inzwischen ist das Material über diese Frage aber so reichhaltig und so schwer übersehbar geworden, daß ich in der Zeitschr. f. wissenschaftl. Photogr., Bd. XXIII (1924 u. 1925) eine zusammenfassende Reihe von Aufsätzen unter dem Titel: „Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes“ veröffentlichte, die hier wiedergegeben werden mögen. Ein Teil der hier nur kurz berührten Vorgänge erfährt in späteren Kapiteln eine ausführlichere Behandlung.

Zur Geschichte und Theorie des latenten Bildes.

Die am nächsten liegende Annahme, daß das Produkt der direkten photochemischen Schwärzung der Silberhaloide wie auch des noch latenten Bildes metallisches Silber sei, stieß schon frühzeitig auf die Schwierigkeit, daß das Belichtungsprodukt widerstandsfähig gegen Salpetersäure ist. Schon N. W. Fischer[1]) wußte (1814), daß im Lichte geschwärztes Chlorsilber durch Salpetersäure nicht entfärbt werde. Guthrie und Draper[2]) ahnten allerdings schon 1857 das Richtige, indem sie die Ansicht äußerten, daß durch Belichtung der Silberhaloide Silber entstände, dieses sich aber „in einem passiven Zustande“ befände.

Es kam nun noch hinzu, daß auch offensichtliche mechanische, physikalische Veränderungen bei der Belichtung der Silberhaloide vor sich gehen, denn man beobachtete schon in den Anfangszeiten der Daguerreotypie, daß sich das Jodsilber an den belichteten Stellen der jodierten Silberschicht pulvrig abreiben ließ. Schultz-Sellack[3]) schrieb hierüber noch im Jahre 1871 eine wertvolle Arbeit: „Über die chemische und mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze durch das Licht“. Da die mechanischen Veränderungen der Silbersalze bei den modernen Bromsilbergelatineplatten nicht beobachtet wurden, so legte man ihnen allerdings in späterer Zeit überhaupt kein großes Gewicht mehr bei, doch wurde bei den Diskussionen über das latente Bild auch immer noch ab und zu wenigstens auf die Möglichkeit auch dieser Deutung zurückgegriffen. (Monomerisations- und Zerstäubungstheorie, Hurter und Driffield[4]), G. Bredig[5]), E. Englisch[6]) u. a.)

Die von Guthrie und Draper angedeutete Möglichkeit, daß sich bei der Belichtung der Silberhaloide die entstehende Substanz in einer Art von passivem Zustande befinde, wurde in gewissem Sinne später wieder von Carey Lea (1887) aufgegriffen, der die „Photohaloide“ und das latente Bild als feste lackartige Verbindungen auffaßte, aber merkwürdigerweise es noch für notwendig hielt, diesen Lack aus einer Verbindung von Silbersubhaloiden mit den Normalsalzen bestehen zu lassen. Die klassischen

1) J. M. Eder, Gesch. d. Photogr. Halle 1905, S. 127.
2) Fr. Heyer, Unters. üb. d. hypothet. Silbersubchorid. Leipzig 1902. S. 14.
3) Poggendorffs Annalen, 143. 439.
4) Eders Jahrb 1899, S. 193.
5) Archiv wiss. Photogr. 1. 40. 1899.
6) Archiv wiss. Photogr. 2. 235. 1901.

Arbeiten von Carey Lea wurden vom Verfasser[1]) in deutscher Übersetzung gesammelt, auf die wohl verwiesen werden darf.

R. Abegg[2]) nahm im Jahre 1899 den Kampf gegen die bis dahin ein ziemlich ungestörtes Leben führenden „Subhaloide" des Silbers auf und stellte ihnen seine Silberkeimtheorie gegenüber. Da er aber das entscheidende Moment der Adsorption bzw. Okklusion des Silbers im Normalhaloid noch nicht kannte, zudem bald darauf R. Luther[3]) Potenzialmessungen veröffentlichte, die wieder für die Existenz der Subhaloide zu sprechen schienen, so konnte Abegg, besonders auch gegenüber J. M. Eder, keinen durchgreifenden Erfolg erzielen. Die weitere Diskussion in dem damals neu gegründeten „Archiv für wissenschaftliche Photographie" war aber insofern doch sehr fruchtbar, als sie die Erkenntnis verbreitete, daß es sich beim latenten Bilde jedenfalls nur um Keime handeln kann, d. h. nicht um durchgreifende chemische Zersetzungen des ganzen Bromsilbers. Die von Wi. Ostwald und K. Schaum auf den Plan gebrachte Theorie, daß die Entwicklung, und zwar nicht nur die physikalische, sondern auch die chemische, in einer Auslösung übersättigter Silberlösungen durch eben jene Keime bestehe, wurde bald allgemein angenommen und diente zur wesentlichen Klärung der Vorstellungen. Die Subhaloide aber fristeten ihr Dasein wieder eine Zeitlang weiter. Dies änderte sich auch nicht, als R. Lorenz[4]) darauf hinwies, daß möglicherweise die Photohaloide Verbindungen sein könnten, die auf Absorption oder Agglutination beruhten und deshalb ungewöhnliche Reaktionen zeigen könnten.

Im Jahre 1907 gelang es dem Verfasser[5]) durch synthetische Herstellung der Photohaloide aus ihren kolloiden Komponenten AgHal und Ag in Form von Gelatineemulsionen diese Produkte einer genaueren Prüfung auf sämtliche photographischen Reaktionen hin zu unterwerfen. Diese Untersuchung hatte das Ergebnis, daß nicht der geringste Grund mehr vorliegt, in den Photo-

1) Kolloides Silber u. d. Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908. S. auch Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. Dresden 1908. 2. Aufl. 1921.

2) Archiv wiss. Photogr. **1.** 16. 1899.

3) Archiv wiss. Photogr. **2.** 41.

4) R. Lorenz, Elektrolyse geschmolzener Salze. Halle 1905. 2. Teil.

5) Phot. Korr. 1907, S. 286 u. 327; „Photogr. Probleme", Halle 1907; „Das latente Bild", Halle 1911.

salzen und im latenten Lichtbilde etwas anderes als Silber anzunehmen. Infolge seiner Verteilung in dem Haloid, aus dem es durch die Belichtung entstand, befindet sich aber das adsorbierte Silber in jenem „passiven Zustande“, von dem schon die oben genannten englischen Autoren 1857 gesprochen hatten.

Nachdem ich alle bekannten photographischen Phänomene mit der Adsorptionstheorie in Einklang gebracht hatte, gelang es 1910 W. Reinders[1]), der als einer der ersten meine Auffassung lebhaft unterstützte, die Photohaloide auch in kristallisiertem Zustande zu gewinnen.

Trotz dieser Ergebnisse hatte der Verfasser noch langdauernde teilweise recht lebhafte Kämpfe gegen verschiedene Vertreter der Subhaloidtheorie zu bestehen. Dies möge deshalb erwähnt werden, weil neuere Autoren, die nicht ganz den geschichtlichen Werdegang dieser Probleme mit erlebten, manchmal die Entwicklung so darstellen, als ob meine Auffassung des latenten Bildes alt oder selbstverständlich gewesen sei. Sie pflegen dabei zu übersehen, daß die Schwierigkeit der Frage (wie meistens) nicht darin lag, eine neue Hypothese aufzustellen, sondern darin, daß die zahlreichen und recht verwickelten Vorgänge in der photographischen Schicht mit jener Auffassung experimentell in Einklang gebracht werden mußten. Auch einigen Geschichtsklitterungen gegenüber[2]) möchte ich betonen, daß neuerdings u. a. W. D. Bancroft[3]) sowie S. E. Sheppard und E. P. Wightman[4]) ausdrücklich hervorgehoben haben, daß die eigentliche Autorschaft der Adsorptionstheorie des latenten Bildes dem Verfasser zukomme und daß dessen Auffassung heute wohl allgemein durchgedrungen sei.

Man hat nun auch wohl gelegentlich die Ansicht ausgesprochen, der Unterschied zwischen Silber- und Subhaloidtheorie des latenten Bildes sei gar nicht so schwerwiegend. Dabei hat man aber offenbar wieder die historische Entwicklung in dieser Streitfrage nicht genügend gewürdigt. Die Subhaloidtheorie hatte, wie Abegg betonte, deshalb eine so unfruchtbare Vergangenheit zu verzeichnen,

---

1) W. Reinders, Chemisch Weekblad 1910, Nr. 46 u. 48; s. auch Phot. Korr. 1911, S. 311 und 355; Z. phys. Chem. 77 (2) S. 213, (3) S. 356, (6) S. 677 (1911;) Koll.-Zeitschr. IX S. 10 (1911) X, S. 36 (1912).

2) S. die Auseinandersetzung zwischen R. Lorenz und Lüppo-Cramer, Koll. Zeitschr. Bd. 24 (1919), S. 42 u. 43.

3) Transact. Faraday Soc., Vol. XIX, Part. 2, 1923, S. 250.

4) Abr. Scient. Public. Eastman Kodak Co., Rochester NY. Vol. VII, S. 94, 1923.

weil die Subhaloide rein hypothetische Gebilde waren, die niemals jemand in Händen gehabt hatte. So konnte man diesen Körpern jede beliebige Eigenschaft andichten, die man für die Erklärung irgendeiner Reaktion des latenten Bildes gerade glaubte gebrauchen zu können. Man betrachte z. B. rückschauend die Trivellische Hypothese[1]) von den vier stöchiometrisch verschiedenen Subhaloiden des Silbers, die abwechselnd „Keimeigenschaft" haben sollten oder nicht und vergleiche damit die einfache Adsorptionstheorie, die lediglich mit den Eigenschaften des Silbers rechnet, welche experimentell aus seinem teilweise adsorbierten Zustande abgeleitet werden konnten.

Damit soll nicht gesagt sein, daß der Verfasser sich ganz einseitig auf die Silberkeimtheorie festlegen will, denn neuere Forschungen haben darauf hingewiesen, daß eine Vermittlung zwischen Subhaloidtheorie, wenn auch in abgeänderter Art einerseits und Silberkeimtheorie andererseits sehr wohl möglich ist. So gelangt Sheppard[2]) in einer Arbeit: „Die Silberkeimtheorie der Entwicklung" zu dem Ergebnis, daß es nicht ausgeschlossen erscheint, daß man zwischen den Silberionen der Bromsilbergitter und den Silberatomen eines Silbergitters Reaktionen von der Art:

$$\dot{A}g + Ag \gtrless Ag_2,$$
$$\dot{A}g_2 + Ag \gtrless Ag_3 \text{ usw.}$$

annehmen kann, daß man zwischen der Bildung von adsorbierten Kolloidsilbermizellen oder festen Lösungen der Subhaloide $Ag_m\ Br_{m-n}$ nach J. M. Eder keine prinzipielle Begriffsverschiedenheit feststellen könnte. Sheppard meint, daß auf die Dauer die Theorie des latenten Bildes sehr wohl eine Synthese der verschiedenen Anschauungen (wie Silberkeimtheorie, Subhaloidtheorie usw.) darstellen könnte.

Auch R. Ed. Liesegang[3]) spricht die Anschauung aus, daß Subhaloid- und Keimtheorie nicht so gegensätzlich sind, wie gemeiniglich angenommen wird. A. Steigmann[4]) betont ebenfalls das Verwandte beider Anschauungen und faßt die Adsorption als Primärvorgang der chemischen Änderung des Halogensilbers auf.

1) Koningl. Akad. van Wetensch. te Amsterdam 1909, S. 724. Zeitschr. f. wiss. Phot. 6. 197, 237, 273, 358, 438. 1908; 8. 113.

2) Phot. Korr. 1922, S. 78.

3) Zitiert nach Steigmann s. u.

4) Steigmann, Camera (Luzern), III. Jahrg. (1925), Nr. 9, S. 189.

Er nimmt an, daß die Subhaloidtheorie, wenn auch in veränderter Form, im Zusammenhang mit dem allgemeinen Ausbau der Wernerschen Valenzlehre und der Erweiterung photochemischer und photoelektrischer Untersuchungen an Kristallen wieder zu Ehren kommt und daß die beiden scheinbar gegensätzlichen Anschauungen als Hälften eines Ganzen anerkannt werden könnten.

Auch J. Eggert und W. Noddack[1]) betonen die Möglichkeit einer Vereinigung der beiden Theorien der photochemischen Zersetzung der Silberhaloide, indem sie sagen:

„Die entwickelten Ansichten dürften den Zwiespalt in der Deutung der photochemischen Veränderung des Chlorsilbers beendigen. Die neue Vorstellung zeigt nämlich, daß die Subhaloidtheorie Eders (Ag_mCl_n) und die Kolloidtheorie Lüppo-Cramers Teildeutungen jenes Vorganges sind, die nunmehr mit den Anschauungen Bohrs und mit denen von Fajans über die Deformation von Elektronenbahnen im Einklang stehen.“

Mit diesen Vorbehalten möge in der Schilderung der Silberadsorptionstheorie fortgefahren werden.

Schon bei den reinen Silberhaloiden lassen sich die Vorgänge der photographischen Entwicklung nur gut an ihren Emulsionen in Schutzkolloiden studieren, da die schutzkolloidfreien Salze bei der Reduktion sich viel zu rasch und unregelmäßig verändern, als daß ein eingehendes Studium der Erscheinungen an ihnen überhaupt möglich wäre. Durch Peptisation der synthetisch hergestellten Photobromide durch Bromionen innerhalb Gelatinelösung gelang es dem Verfasser 1909[2]), auch relativ homogene feinkörnige Photobromidgelatineemulsionen zu erzeugen. Diese schön rosarot gefärbten Schichten zeigen ein eigenartiges Verhalten. Sie werden im Lichte nicht dunkler, sondern bleichen scheinbar zu reinem Bromsilber aus, ein Effekt, der übrigens noch schöner beim Photojodid verläuft. Für diese Art der Ausbleichung bleibt kaum eine andere Erklärung übrig, als daß bei der Belichtung aus den inneren Teilen des Kornes hervordiffundierendes Brom das oberflächlich adsorbierte Silber wieder bromiert. Es findet dabei in der Gesamtheit des Kornes natürlich ein fortgesetzter Bromverlust statt, wie sich auch durch die Entwicklung nach dem primären Fixieren nachweisen läßt; die Ausbleichung des Photobromides rührt

1) Eggert u. Noddack, Zeitschr. f. Physik, Bd. 31, Heft 12 (1925), S. 938.
2) Phot. Korr. 1909, S. 397, 415, 516.

nur daher, daß das Reaktionsprodukt keine so lebhafte Farbe mehr hat, die den Silberhaloiden schon durch minimale Spuren von kolloidem Silber erteilt wird, sobald sich dieses in geeigneter Verteilung befindet. Übrigens findet unter andern Bedingungen auch ein direktes Ausbleichen der Photohaloide im Lichte statt, wobei tatsächlich das gesamte Silber zerstört wird. Schon aus der Zeit der Poitevinschen Photochromie ist bekannt, daß im Lichte angelaufenes Chlorsilberpapier, das mit Bichromaten imprägniert wurde, im Lichte, insbesondere im roten und gelben, wieder ausbleicht[1]) und der Verfasser[2]) zeigte, daß auch gewöhnliche Trockenplatten nach dem Anlaufen im Lichte (am besten unter chemischen Sensibilisatoren) unter Chromsäuremischung oder Salpetersäure zwar nicht im Dunkeln, wohl aber im Tageslichte wieder ausbleichen. Diese Tatsache ist von großer Bedeutung, da sie eine den normalen photochemischen Prozeß der Silberhaloide umkehrende Wirkung des Lichtes überzeugend nachweist, ein Vorgang, der in ähnlicher Weise bei der Solarisation offenbar auch stattfindet und der sich, wie oben beschrieben, bei synthetisch hergestelltem Photobromid und vor allem Photojodid sogar bei Abwesenheit irgendwelcher Oxydationsmittel als direkte Ausbleichung äußert.

Photobromidgelatine wird ohne Lichtzutritt durch photographische Entwickler rasch und vollständig reduziert; wenn man die Platte aber belichtet, so nimmt die Fähigkeit zur Entwicklung sukzessive ab; so daß man auf diesen Schichten direkte Positive erhält, wie übrigens auch schon Carey Lea von seinen bindemittelfreien Schichten bekannt war. Das Analogon finden wir bei der Solarisation des Bromsilbers; bei langen Belichtungen der gewöhnlichen photographischen Platte erhalten wir ein „umgekehrtes“ oder „Solarisationsbild“. Verhindert man die Wirkung des freiwerdenden Broms bei der Belichtung auf das im ersten Stadium des photochemischen Prozesses an der Bromsilberkornoberfläche entstehenden Silbers oder das im Photobromid von vornherein adsorbierte Metall, indem man das Halogen chemisch absorbiert werden läßt durch irgendeinen bromaufnehmenden Körper, wie

1) Vgl. Lüppo-Cramer, Zur Photochemie der Photohaloide und Theorie der Poitevinschen Photochromie, Phot. Korr. 1907, S. 376 u. 439. Dieses Buch, S. 183.

2) Phot. Korr. a. a. O., S. 382.

Silbernitrat, Nitrit, Hydrochinon usw., so findet keine Umkehrung statt. Auch die direkte Ausbleichung des roten Photobromides wird durch Halogenabsorptionsmittel verhindert und in eine weitere Reduktion umgewandelt. Auch bei der Nachbehandlung mit Oxydationsmitteln verhält sich das solarisierend belichtete Bromsilber genau wie das „künstlich" mit Silber „angefärbte"[1]); ferner wirken Bromsilberlösungsmittel (Vidal-Versuch)[2]) ganz gleich bei den beiden auf so verschiedene Weise entstandenen Arten von Adsorptionsverbindungen.

Die Photochloridgelatine kann man nicht durch Peptisation erhalten, doch beschrieb ich eine Methode ihrer Darstellung in meinem Buche: „Kolloidchemie und Photographie, 1. Aufl. S. 99"; auch in diesem Buche S. 179. Es ist vom kolloidchemischen Standpunkte nicht uninteressant, daß eine glatte Peptisation von Photochlorid nicht mehr möglich zu sein scheint, daß dagegen meine oben S. 179 beschriebene Herstellungsmethode von Photochloridgelatine, wobei die Adsorption des kolloiden Silbers durch das Chlorsilber nicht von der Gelatine verhindert wird, bei Photobromid wieder unausführbar ist.

Die Photochloridgelatine, die ähnlich wie die Photobromidgelatine rosarot gefärbt ist, zeigt gegenüber der photographischen Entwicklung ein Verhalten, das zunächst dagegen zu sprechen schien, daß auch hier ein Analogon zu dem durch die Wirkung des Lichtes auf Chlorsilber gebildeten Photochlorid vorliege. Photochloridgelatineplatten werden nämlich durch Entwicklerlösungen im unbelichteten Zustande nicht reduziert und auch nicht physikalisch entwickelt; nach einer vorausgegangenen Belichtung erhält man aber völlig klare „normale" d. h. nicht umgekehrte Bilder. Wie beim Photobromid wirkt aber das adsorbierte kolloide Silber, das die spektrale Absorption ja beträchtlich ändert, als „optischer Sensibilisator". Während Bromsilber und Chlorsilber bekanntlich nur blauviolettempfindlich sind, sind die Photohaloide außerordentlich farbenempfindlich, wie der Verfasser Phot. Korr. 1909, S. 273 illustrierte. Sie zeigen sogar eine Empfindlichkeit für das ganze sichtbare Spektrum, so daß Eder[3]) auf Grund seiner an meinen Platten vorgenommenen spektralanalytischen Untersuchungen das

1) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, S. 34 u. f.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915. S. 340.
3) Eder, Phot. Korr. 1909, S. 279.

kolloide Silber als einen idealen panchromatischen Sensibilisator bezeichnet. Hierzu ist es aber vielleicht nicht unnötig zu bemerken, daß praktisch dieser Sensibilisator keineswegs zu gebrauchen ist.

Die Eigenschaft der Photochloridemulsion, im unbelichteten Zustande nicht entwickelbar zu sein, stellt nur scheinbar einen Gegensatz zu dem Verhalten der Belichtungsprodukte des Chlorsilbers dar. Behandelt man eine belichtete Chlorsilberplatte mit stark oxydierenden Lösungen, so verliert auch das so entstandene Photochlorid seine „Keimeigenschaft“, insofern als die Schicht nun imstande ist, erneut ein Lichtbild aufzunehmen, wobei nun auch der durch die erste Belichtung entstandene Silberkeim als optischer Sensibilisator wirkt. Auch beim belichteten Bromsilber finden wir diese Verhältnisse wieder, die am deutlichsten bei einer Reaktion in die Erscheinung treten, die zuerst von E. Albert[1]) bei Kollodiumemulsionen beschrieben und als „Albert-Versuch“ mehrfach diskutiert wurde. Der Albert-Versuch besteht im folgenden. Behandelt man eine unter einer Skala sehr reichlich belichtete Trockenplatte mit einem geeigneten Oxydationsmittel, z. B. Chromsäuremischung, wäscht gründlich und belichtet von neuem diffus, so erhält man bei der Entwicklung eine glatte Umkehrung des ursprünglichen latenten Bildes. Mit zunehmender Menge an adsorbiertem Silber über ein bestimmtes Minimum hinaus nimmt also die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers ab, ein Verhalten, das sich ebenfalls bei den synthetisch hergestellten Photohaloiden wiederfindet[2]) und wohl so zu deuten ist, daß die Fähigkeit des Silberhaloides, Silber zu adsorbieren, nur eine geringe ist und mit stark zunehmender Silbermenge abnimmt. Mit dieser Abnahme der Adsorptionsfähigkeit scheint auch die Abnahme der Neigung zur Bildung neuer Silberkeime, also die Verminderung der Lichtempfindlichkeit, in engem Zusammenhange zu stehen. Auch die Erscheinung der „anomalen Adsorption“ bei den Photohaloiden[3]) wirft ein Licht auf diese Verhältnisse.

Die synthetisch hergestellte Photobromidgelatine wird, wie wir oben sahen, durch die Entwickler ohne vorausgegangene Belichtung

---

1) Literatur und Einzelheiten dieser Untersuchungen, Phot. Korr. 1909, S. 493. S. auch dieses Buch, S. 349.

2) Vgl. Lüppo-Cramer, Atelier des Photogr. 1909, Heft 11.

3) Kolloid-Zeitschr. 8. 97. 1911. Dieses Buch, S. 36.

leicht reduziert. Dieses von dem des Photochlorides wieder abweichende Verhalten erklärt sich einfach durch die verschiedene Herstellungsart der Schichten, die zur Folge hat, daß in den Photobromidschichten nicht alles durch Oxydationsmittel überhaupt angreifbare Silber entfernt wurde, während dies nach der Art der Gewinnung des Photochlorides allerdings der Fall war. Dieser noch lösliche Teil des Silbers ist nun aber offenbar für den photographischen Entwicklungsprozeß der entscheidende. Wie der Albert-Versuch bei dem durch Belichtung erhaltenen Photobromid, sowie die erwähnte Aufhebung der umkehrenden Wirkung des Lichtes auf der synthetisch gewonnenen Photobromidgelatine durch Nachbehandlung mit starken Oxydationsmitteln zeigt, sind die reinen Photohaloide relativ schwer entwickelbar, sie werden aber leicht chemisch wie physikalisch hervorgerufen, wenn neben dem ganz unlöslich fest adsorbierten Silber auch noch mehr oder weniger „freies" Silber zugegen ist. Diesem freien, d. h. weniger fest adsorbierten oder okkludierten Silber ist in allen Fällen in erster Linie die Entwicklung zuzuschreiben, ob es sich um Chlor- oder Bromsilber, um synthetisch oder durch Belichtung entstandene Photohaloide handelt.

Als R. Abegg[1]) im Jahre 1899 die Silberkeimtheorie des latenten Bildes erneut zur Diskussion stellte, teilte er die Beobachtung mit, daß durch Baden exponierter Platten in verdünnter Salpetersäure der entwickelbare Lichteindruck nahezu verschwinde, und von J. M. Eder[2]) wurde festgestellt, daß das latente Bild durch Behandlung mit Salpetersäure, wenn auch geschwächt, so doch nicht ganz zerstört wird.

Seit jener Zeit wurde fast ausschließlich von demjenigen Teile des latenten Bildes gesprochen, der durch Behandlung auch mit starken Oxydationsmitteln seine Entwickelbarkeit nicht verliert und daher vermeintlich kein Silber sein konnte. Daß der Lichteindruck auch schon durch verdünnte Salpetersäure usw. infofern geschwächt wird, als er einer ganz erheblich verlängerten Entwicklung bedarf, was doch immerhin auch eine Veränderung der Substanz des latenten Bildes beweist, wurde zunächst fast durchgängig unberücksichtigt

1) Arch. f. wiss. Phot, I. S. 16. 1899.
2) Eders Jahrb. f. 1900. S. 80.

gelassen. Und doch ist, wie ich oben S. 219 ausführte, gerade jener lösliche Teil des latenten Bildes von der größten Bedeutung für den Entwicklungsprozeß. Dies beweisen der „Albert-Versuch" und seine Varianten, die scheinbare Umwandlung der Substanz des solarisierten Bildes in die des normalen durch Oxydationsmittel und mehrere andere Reaktionen des Lichtbildes unzweifelhaft. Auch bei den synthetisch hergestellten Photohaloidschichten liegen ganz analoge Verhältnisse vor. Photochlorid- und Photobromidschichten sind nur so lange der leichten Reduktion durch den Entwickler zugänglich, als noch Spuren von nicht fest adsorbiertem Silber zugegen sind. Sobald eine Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure, starker Chromsäuremischung usw. alles überhaupt entfernbare Silber weggelöst hat, verliert das Photohaloid seine leichte Entwickelbarkeit und es ist wieder möglich, auf diesen Schichten andere Lichtbilder herzustellen, die sich entwickeln lassen, bevor noch das an sich soviel schwerer reduzierbare ursprüngliche Photohaloid sich zu schwärzen beginnt. Nicht nur die durch Belichtung erzeugten, sondern auch die durch Adsorption gewonnenen Photohaloide sind also zum Teil gegen Silberlösungsmittel beständig; da aber ihre Entwickelbarkeit durch jene Agenzien beeinträchtigt wird, so ist auch ein Teil gelöst worden.

Der lösliche Anteil des latenten Bildes, also mehr oder weniger „freies", d. h. nicht okkludiertes oder adsorbiertes Silber, ist also in erster Linie für die Entwickelbarkeit entscheidend. Aber auch der unlösliche Anteil kann für die Hervorrufung nutzbar gemacht werden, wenn auf eine geeignete Weise eine Art Lockerung des Halogensilbers, oder, wie der Verfasser diese Reaktion genannt hat, eine Keimbloßlegung erfolgt. Näheres hierüber weiter unten S. 526.

Auf die Theorie der Keimbloßlegung wurde ich dadurch geführt, daß ich die seit langem bekannte, aber unerklärte Tatsache verfolgte, daß der Zusatz von löslichen Jodiden zum Entwickler unter Umständen eine Beschleunigung der Hervorrufung zur Folge hat[1]). Es stellte sich hierbei heraus, daß die Wirkung der Jodide auf das Bromsilber nicht auf eine Beeinflussung des Entwicklungsprozesses zurückzuführen ist, wie die früheren Autoren annahmen,

1) A. Lainer, A von Hübl, Unters. von Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912. S. 262, 310, 355, 440.

sondern daß sie auf einer Veränderung des latenten Bildes beruht. Sie tritt am eklatantesten hervor, wenn man das latente Bild zunächst vom löslichen Silber befreit, dann mit Jodkaliumlösung behandelt und darauf physikalisch entwickelt. Folgender Versuch ist hier besonders überzeugend.

Latente Bilder von Sensitometerskalen auf Diapositivplatten wurden in bekannter Weise durch Chromsäuremischung von dem löslichen Anteile des Silbers befreit. Nach gründlichem Waschen wurde jeweils die eine von zwei solchen Platten eine halbe Minute lang in einer einprozentigen Jodkaliumlösung gebadet und nach dem Abwaschen zugleich mit der Kontrollplatte in den physikalischen Entwickler gelegt. Die vorgebadete Platte zeigte nun schon nach 3 Minuten langer Entwicklung ein kräftig gedecktes Bild der ganzen Skala, während auf der Kontrollplatte noch nach 30 Minuten keine Spur hervorgerufen war.

Nach dem Verfasser besteht die Wirkung des Jodsalzes bei diesem extremen Versuche darin, daß die nach der Zerstörung des löslichen Silbers übrig bleibenden, fest eingeschlossenen Silberultramikronen durch die Umwandlung des sie einschließenden Bromsilbers in Jodsilber eine Bloßlegung erfahren und damit der Entwicklung zugänglich gemacht werden. Da die Adsorptionsverbindung des Silbers mit dem Jodsilber nachweislich viel weniger fest ist als die mit Bromsilber, so wirkt das Silber im Kontakt mit Jodsilber mehr wie „freies“ Silber. Es wird also bei der Vorbehandlung des latenten Bildes mit der Jodidlösung die wirksame Menge der Substanz des latenten Bildes vergrößert, besonders bei der physikalischen Entwicklung, die sonst eine ausschließliche Kornoberflächenentwicklung[1]) ist. (Vgl. unten S. 371).

Die Reaktion der Keimbloßlegung ist eine sehr feine. Selbst bei Lösungen 1:1 000 000 war die Entwicklungsbeschleunigung noch sehr deutlich nachzuweisen. Auf die Fixiergeschwindigkeit hat diese minimale Umwandlung in Jodsilber noch keinen erkennbaren Einfluß. Diese Tatsache läßt eine Vorstellung darüber zu, daß schon in sehr geringer Entfernung von der Grenzfläche des einzelnen Bromsilberkornes das Silber des latenten Bildes unter gewöhnlichen Umständen an der Auslösung der physikalischen Entwicklung weniger Anteil nimmt als die alleräußerste Oberfläche des Kornes.

---

1) Vgl. Lüppo-Cramer u. R. Ed. Liesegang, „Zur Kolloidchemie d. photogr. Bildentwicklung“ Kolloid-Zeitschr. IX. S. 290. 1911.

Meine Theorie der Keimbloßlegung, die schon 1912 ausgesprochen wurde, blieb lange unbeachtet. Sie wurde zuerst von F. F. Renwick[1]) 1920 auf Grund eigener Untersuchungen als zutreffend erklärt, andererseits aber von S. E. Sheppard und G. Meyer[2]) abgelehnt. In einer sehr eingehenden Untersuchung: „Topochemistry of Development and Sensitizing Nuclei“ haben sich aber vor kurzem Sheppard, E. P. Wightman und A. P. H. Trivelli[3]) erneut mit der Keimbloßlegung befaßt und sich dabei in der Hauptsache meiner Auffassung angeschlossen. Man darf nunmehr die Keimbloßlegungstheorie wohl als endgültig bewiesen ansehen[4]).

Die Reaktion der Keimbloßlegung ist übrigens keineswegs auf die Jodidwirkung beschränkt, denn auch geeignet verdünnte Lösungen von Zyankalium, Rhodankalium und Thiosulfat haben ähnliche Wirkungen, indem sie das Bromsilber teilweise in Komplexe überführen und dabei die okkludierten Silberkeime des latenten Bildes freilegen[5]). Auch spielt offenbar unter bestimmten Bedingungen schon das bromsilberlösende Sulfit eine keimbloßlegende Rolle. So wird zwar das mit starken Oxydationsmitteln teilweise zerstörte Bild (wenn auch langsam) durch die stets sulfithaltigen organischen Entwickler, nicht aber durch den Eisenentwickler, hervorgerufen[6]).

Im vorstehenden wurde die Keimbloßlegung hauptsächlich in ihrer reinsten Gestalt betrachtet, d. h. nach der Zerstörung der die Reaktion verwischenden löslichen Keime und mit nachfolgender physikalischer Entwicklung. Das nicht vorher teilweise zerstörte latente Bild wird aber nur dann durch ein Vorbad von Jodkalium in seiner Hervorrufung durch chemische Entwickler beschleunigt, wenn es sich um ganz bestimmte Entwicklersubstanzen, namentlich Hydrochinon und Eisenoxalat, handelt. Dagegen werden die Rapidentwickler durch die Keimbloßlegung überhaupt nicht beeinflußt, indem sie offenbar schon ohne diese Erleichterung

1) Brit. Journ. of Phot. 67. Nr. 3142. S. 451. 1920.

2) Journ. Americ. Chem. Soc. S. 689. 1920.

3) Journ. Franklin Instit. Nov. u. Dez. 1923.

4) Vgl. auch meine Abhandlung: „Keimbloßlegung u. Lainer-Effekt“, Phot. Ind. Nr. 29. 1924. Dieses Buch S. 533.

5) S. Lüppo-Cramer, „Keimbloßlegung durch Zyanid“, Camera (Luzern). II. Jahrg. Nr. 12. 1924.

6) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915. S. 339.

imstande sind, sich auch das weniger freiliegende Silber des latenten Bildes nutzbar zu machen. Bei den meist verwendeten Hervorrufungsarten geht also jedenfalls auch das okkludierte Silber für den Entwicklungsprozeß nicht etwa ungenützt verloren. Jener selektive Charakter der Entwicklungsbeschleunigung durch Jodid, des sogenannten Lainer-Effektes, macht der restlosen Erklärung des Phänomens immerhin noch einige Schwierigkeiten, wie besonders Sheppard, Trivelli und Wightman in ihrer zitierten gemeinsamen Arbeit betonen, doch muß hervorgehoben werden, daß auch dieser Unterschied in dem Verhalten der gewöhnlichen Entwickler verschwindet, wenn man den Keimbloßlegungseffekt wieder durch vorherige Zerstörung des löslichen Bildanteils rein hervortreten läßt.

Unterschieden wir bisher nur zwischen einem löslichen und einem unlöslichen Anteil des latenten Bildes, so braucht doch kaum hervorgehoben zu werden, daß hier keine scharfen Grenzen vorliegen, sondern, wie bei anderen Adsorptionsverbindungen, der Übergang ein allmählicher ist und mit steigendem Oxydationspotential des angreifenden Agens die Zerstörung zunimmt[1]). Gerade der leicht lösliche Anteil zeigt nun wieder charakteristische Reaktionen, die die Verhältnisse in interessanter Weise komplizieren. Eine solche Reaktion ist die „Keimisolierung“ durch Farbstoffe und Entwicklersubstanzen[2]).

Die vom Verfasser entdeckte, praktisch wertvolle Desensibilisierung des Bromsilbers durch gewisse Farbstoffe[3]), die es ermöglicht, selbst höchstempfindliche orthochromatische und sogar panchromatische Platten bei hellem gelben Lichte zu entwickeln, gab den Ausgangspunkt für die Auffindung der in Rede stehenden neuen Eigenschaft des latenten Bildes.

Verschiedene Reaktionen, sowie die chemische Natur der desensibilisierenden Farbstoffe, die ausnahmslos sehr leicht durch Hydrosulfit und Zinkstaub, teilweise sogar schon durch Sulfit zur farblosen Leukobase reduziert werden, deuteten anfänglich darauf

1) Lüppo-Cramer, „Über Adsorptionsschutzhüllen.“ Phot. Korr. 1914. S. 301.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1923. Nr. 11/12, 15/16, 19/20, 31/32, 51/52. Transact. Faraday Soc. Vol. XIX. Part 2. S. 389. Nov. 1923.

3) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte (Safraninverfahren). 2. Aufl. Leipzig 1922. Ed. Liesegangs Verlag (M. Eger).

hin, daß der photochemische Vorgang bei der Desensibilisierung auf einer oxydativen Wirkung jener Substanzen gegenüber dem latenten Bilde in statu nascendi beruhe. Die hauptsächlichste experimentelle Stütze für diese Annahme bestand darin, daß eine vorbelichtete Platte nach einer Imprägnierung mit der Lösung desensibilisierender Farbstoffe in Gegenwart von Bromsalz durch eine erneute Belichtung ausgebleicht wird. Diese Bildumkehrungsreaktion kann praktisch benutzt werden, um von einem Negativ auf einfache Weise direkt Duplikatnegative herzustellen. Da sensibilisierende Farbstoffe, wie Erythrosin, Rhodamin usw. diese Reaktion nicht gaben, so schien es, daß die ausbleichende Wirkung jener Gemische auf das latente Bild der oxydierenden Wirkung gerade nur der leicht reduzierbaren Farbstoffe der Safraninreihe und einiger anderer Gruppen zugeschrieben werden müsse. Als jedoch später gefunden wurde, daß auch eine Reihe typischer (basischer) Sensibilisatoren, wie Äthylzyanin und Pinaflavol in Gegenwart von Bromsalz und in schwach angesäuerter Lösung sogar eine noch stärker abschwächende Wirkung auf das latente Bild ausüben als selbst das Phenosafranin oder das Pinakryptolgrün, d. h. die besten bekannten Desensibilisatoren, da ließ sich die Annahme einer Oxydationswirkung der desensibilisierenden Farbstoffe bei jener Bildumkehrung nicht mehr aufrecht erhalten. In Gegenwart von Bromsalz zerstören auch selbst in neutraler Lösung eine Reihe von sensibilisierenden Farbstoffe weitgehend das latente Bild; während beispielsweise das Phenosafranin unter gleichen Umständen nur eine schwache Wirkung in diesem Sinne äußert. Ein auch nur entfernter Parallelismus zwischen desensibilisierender und bildzerstörender Wirkung der verschiedenen Farbstoffe besteht also keineswegs. Sogar Entwicklersubstanzen schwächen in Gegenwart von neutralen Bromsalzen das latente Bild mehr oder weniger weitgehend ab, während das Bromsalz für sich allein so gut wie wirkungslos ist.

Es schien demnach, daß in all diesen Reaktionen nicht der Farbstoff, sondern vielmehr das Bromsalz oder die Säure das eigentliche oxydierende (bromierende) bzw. silberlösende Agens sei. während die Farbstoffe, bzw. auch die Entwicklersubstanzen, den Angriff dieser und anderer an sich sehr schwach wirkender Agenzien auf das latente Bild nur erleichtern. Ich habe diese bis dahin völlig unbekannte neue Reaktion, die übrigens in ähnlicher

Weise unabhängig von mir bald darauf auch von W. D. Bancroft[1]) beobachtet wurde, als „Keimisolierung" bezeichnet. Dabei bildete sich in mir die Vorstellung, daß jene „keimisolierenden" Substanzen in der Art wirken, daß sie durch Anfärben (Bancroft betont die peptisierende Wirkung besonders) des Bromsilbers diejenigen Silberteilchen, die an der äußersten Kornoberfläche sich noch relativ locker adsorbiert vorfinden, aus der Wirkungssphäre der Adsorption verdrängen und damit der normalen Schutzwirkung durch das sie adsorbierende Bromsilber berauben. Keimisolierung wäre also Adsorptionsverdrängung, jedoch mit der Einschränkung, daß sie sich nur auf den löslichen Anteil des latenten Bildes (s. o.) erstreckt. also mit der Keimbloßlegung durch Jodid usw. nichts zu tun hat.

Die spezifische Wirkung der Keimisolierung auf den latenten Schleier wird in einem besonderen Kapitel über den latenten Schleier besprochen werden.

Die Mannigfaltigkeit neuer Reaktionen des latenten Bildes ist damit noch keineswegs erschöpft. Die proteusartige Natur der photographischen Schicht bringt es vielmehr mit sich, daß man eigentlich immer, wenn man irgendeiner Erscheinung experimentell und ohne Vorurteil nachgeht, etwas anderes (oft viel interessanteres!) findet als man suchte. Ein besonderes Kennzeichen photographischer Reaktionen besteht auch darin, — und es ist vielleicht ganz gut, einmal ausdrücklich darauf aufmerksam zu machen —, daß man selbst beobachtete oder anderweitig genügend beglaubigte Tatsachen oft bei einer Nachprüfung nach Jahr und Tag nicht wieder bestätigt findet. Man unterschätzt eben oft die „Individualität" der photographischen Schicht! Das scheint bisweilen den Forschern auf diesem Gebiete die Materie überhaupt zu verleiden und J. Plotnikow[2]) geht neuerdings sogar soweit, folgendes zu schreiben:

„Gerade wie zur Zeit Daguerres ist die photographische Platte ein Kunstwerk, das zwar als Hilfsmittel bei wissenschaftlichen Untersuchungen benutzt werden, aber nicht selbst das Objekt wissenschaftlicher Forschung sein kann."

1) Transact. Faraday Soc. a. a. O. S. 254.
2) Transact. Faraday Soc. a. a. O., S. 404.

In der Tat ist es verständlich, daß Produkte des Handels, die doch gar nicht für wissenschaftliche Untersuchungen ihrer selbst, sondern so gut wie ausschließlich für praktische Zwecke hergestellt werden, oft nicht den Anforderungen des rein „exakt“ eingestellten Wissenschaftlers genügen, wie es etwa ein als „purissimum“ bezeichnetes chemisches Präparat im allgemeinen doch tut. Es bleibt daher dem reinen Wissenschaftler nur übrig, entweder mit Plotnikow auf dergleichen Untersuchungen zu verzichten, oder sich seine Präparate selbst herzustellen, oder endlich auch, ein Kompromiß abzuschließen und den Begriff der „Exaktheit“ weniger willkürlich abzugrenzen. Uns Technikern bleibt nur das letztere übrig und wir pflegen auch geneigt zu sein, jener manchmal etwas einseitig eingestellten Exaktheit nicht diejenige unbegrenzte Verehrung zu zollen, die ihr vielleicht zukommt. Denn, wie schon Goethe[1]) sagte, „es ist ein großer Unterschied, von welcher Seite man sich einem Wissen, einer Wissenschaft nähert, durch welche Pforte man hereinkommt. Der echte Praktiker, der Fabrikant, dem sich die Phänomene täglich mit Gewalt aufdringen, welcher Nutzen oder Schaden von der Ausübung seiner Überzeugungen empfindet, dem Geld- und Zeitverlust nicht gleichgültig ist, der vorwärts will, von andern Geleistetes erreichen, übertreffen soll: er empfindet viel geschwinder das Hohle, das Falsche einer Theorie als der Gelehrte, dem zuletzt die hergebrachten Worte für bare Münze gelten, als der Mathematiker, dessen Formel immer noch richtig bleibt, wenn auch die Unterlage nicht zu ihr paßt, auf die sie angewendet worden.“

Kehren wir nach dieser allgemeineren Abschweifung wieder zum Thema zurück. Ich hatte schon 1901 gefunden[2]), daß hochempfindliche (reduktionskeimhaltige) Bromsilbergelatineplatten durch Behandlung mit verdünnten Säuren aller Art latent verschleiert werden und diese Reaktion in zahllosen Fällen in späteren Jahren auch immer wieder beobachtet[3]). Vor einiger Zeit[4]) jedoch entdeckte ich zu meiner Verwunderung, daß auch diese Reaktion zu den „individuellen“ gehört, d. h. sie findet nur auf solchen Platten statt, die nach dem Ammoniakverfahren hergestellt sind, während sie vollständig ausbleibt, wenn die betr.

---

1) Goethe, Zur Farbenlehre, I. Bd. Stuttgart, Cottas Verlag, S. 28.
2) Phot. Korr. 1901. S. 159.
3) Phot. Korr. 1908. S. 552.
4) Zeitschr. f. angew. Chem. 1924, S. 48. Phot. Ind. 1924. Nr. 13.

Platten nach dem Siedeverfahren, d. h. ohne Anwendung von Alkalien bereitet wurden[1]). Badet man aber Platten der letzteren Art kurz in verdünnten Lösungen von Alkali oder Ammoniak nach und wäscht wieder gründlich aus, so verschleiern sie wieder infolge einer nachherigen Säurebehandlung. Diese Wirkung einer Alkalivorbehandlung auf die Entstehung eines sekundären latenten Schleiers, auf die später noch zurückzukommen sein wird, ließ die Vermutung aufkommen, daß die Reduktionskeime durch das Alkali in irgendeiner Weise reaktionsfähiger gemacht worden sein könnten. Es wurde daher zunächst versucht, wie sich die zu den Schleierversuchen verwendeten Platten vor und nach der Alkalibehandlung in bezug auf die Zerstörung ihres latenten Lichtbildes verhielten. Es zeigte sich überraschenderweise, daß das latente Bild auf den mit Natronlauge vorbehandelten Schichten sowohl durch die an sich schon sehr stark abschwächenden Lösungen von gewissen basischen Farbstoffen in Gemeinschaft mit Bromsalz und bei schwach saurer Reaktion, als aber auch durch verdünnte Bichromatlösung um 30 bzw. 20° Eder-Hecht weiter zerstört wurden als auf den nicht mit Alkali vorbehandelten Originalschichten. Bei reduktionskeimfreien Bromsilberdiapositivplatten trat dieser Effekt nicht ein, offenbar aus dem einfachen Grunde, weil das Alkali (vor der Belichtung) nur auf etwaige Reifungsreduktionskeime und wahrscheinlich nicht auf das Bromsilber als solches wirkt.

Belichtet man aber die Diapositivplatten vorher und behandelt dann mit verdünnten Alkalilösungen, so zeigt sich auch eine viel größere Reaktionsfähigkeit der mit Alkali nachbehandelten Belichtungskeime!

Es wurde eine größere Serie von Diapositivplatten unter Skalen und zwar reichlich belichtet, weil ja auch ohne die besondere Vorbehandlung mit Alkali die Zerstörung des latenten Bildes durch die in Frage kommenden Agenzien schon weitgehend ist. Solche belichteten Platten wurden dann 3 Minuten lang in 0,5 prozentiger Natronlauge gebadet, gründlich gewaschen und getrocknet. Alsdann

1) In einer späteren Arbeit (Phot. Ind. 1925, Heft 11) zeigte ich, daß auch ohne Alkalien bereitete Emulsionen durch jene Agenzien verschleiert werden, wenn nur deren Konzentration genügend groß ist. Hier finden sich auch nähere Angaben über die Verschleierung durch Persulfat (Lüppo-Cramer Phot, Korr. März 1901) durch Chinon, freies Brom und die Kombinationen von Oxydationsmitteln mit Bromionen usw. Alle diese Reaktionen deuten daraufhin, daß die Verschleierung eine Vorstufe der Keimzerstörung ist.

wurden sie jeweils neben einer Kontrollplatte der Behandlung mit den oxydierenden Lösungen unterworfen. Derjenige Unterschied in der Abschwächung des latenten Bildes, der nur auf Rechnung der Alkalivorbehandlung zu setzen ist, betrug bei der essigsauren bromsalzhaltigen Lösung von Pinaflavolnitrat[1]) bis zu 30, ja 40° Eder-Hecht; bei Ersatz des Farbstoffes durch Metol[2]) war der Unterschied ungefähr ebenso groß, bei Äthylzyanin unter gleichen Bedingungen 30°. Auch durch zweiprozentige Bichromatlösung wurde die mit Alkali vorbehandelte Platte um mehr als 10° weiter abgeschwächt als das latente Kontrollbild. Verdünnte Essigsäure in der den Farbstoffmischungen entsprechenden Konzentration allein war dagegen überhaupt ohne Wirkung.

Man muß aus diesen Reaktionen schließen, daß sowohl die Reifungsreduktionskeime wie auch die des latenten Bildes durch eine Vorbehandlung mit Alkali in einen Zustand versetzt werden, in dem sie wesentlich leichter zerstörbar sind.

Es erhebt sich nun die Frage, worauf diese „Keimaktivierung" durch Alkalien beruhen mag. Es lag zunächst nahe, daran zu denken, daß die Reaktion mit der von K. Fajans und W. Frankenburger[3]) entdeckten Rotsensibilisierung durch Alkalien zusammenhängen könnte. Die genannten Forscher hatten gefunden, daß reines bindemittelfreies Bromsilber durch Behandlung mit Alkalien insofern weitgehend verändert wird, als es seine spektrale Empfindlichkeit (ohne Entwicklung) bis in das längerwellige Gebiet verschiebt, eine Tatsache, die ich[4]) auch bei Bromsilbergelatine mit Entwicklung bestätigt fand. Nach den Arbeiten von Fajans und Frankenburger über die Beeinflussung der spektralen Empfindlichkeit des Bromsilbers durch Ionenadsorption werden die Hydroxylionen (Sauerstoffionen) vom Bromsilber gut adsorbiert, da ja das Silberhydroxyd (Oxyd) ein schwer löslicher Körper ist, so daß wir die Oberfläche als mit

---

1) 10 ccm KBr - Lösung 10%, 20 ccm Pinaflavolnitrat 1 : 1000, 5 ccm Essigsäure 10%, aufzufüllen auf 100 ccm; Badedauer 1½ bis 2 Min., kurz abspülen und normal entwickeln.

2) In nicht allzufrischer Lösung, wie Phot. Ind. 1923, Nr. 51/52 begründet wurde.

3) K. Fajans, Zeitschr. Elektrochem. **28.** 499. 1922. W. Frankenburger, Zeitschr. physikal. Chem. **105.** 225—272 u. 273—328. Dieses Buch S. 249.

4) Phot. Ind. 1924. Nr. 20.

einer dünnen Schicht von Silberhydroxyd (Oxyd) bedeckt ansehen können, was die spektrale Empfindlichkeit verändert.

Offenbar treten nun Rotsensibilisierung und Aktivierung gegen chemische Angriffe unter genau gleichen Bedingungen der Behandlung der Platte mit verdünnten Alkalilösungen ein. Andererseits versagt aber die Aktivierung des Bromsilbers durch Alkali bei reduktionskeimfreien Schichten vor der Belichtung, sie tritt aber auf, wenn die Alkalibehandlung hinter die Belichtung verlegt wird, d. h. in den Zeitpunkt, wenn wieder Silberkeime vorhanden sind. Die Aktivierung gegenüber den Abschwächungslösungen setzt also unzweifelhaft Silberkeime voraus und kann durch bloße Adsorption von OH-Ionen an das Bromsilber selbst kaum erklärt werden.

Nun ist es aber kolloidchemisch durchaus verständlich, daß auch die an der Bromsilberkornoberfläche unter den normalen Verhältnissen in der photographischen Schicht stets vorhandenen Silberkeime durch OH-Ionen in einen höheren Dispersitätsgrad übergeführt, „peptisiert" werden. Und das würde die leichtere chemische Angreifbarkeit des latenten Bildes und der Reifungsreduktionskeime nach der Behandlung mit Alkalien ja ohne weiteres erklären.

Die Peptisierbarkeit koagulierter Silbersole durch schwache Alkalilösungen ist seit Carey Lea[1]) bekannt und oft bestätigt worden. Als besonders eklatante Fälle mögen noch folgende erwähnt werden. Der Verfasser konnte unter gewissen Bedingungen grüne Silbersole durch bloße Behandlung mit Wasser in die höher dispersen gelben überführen[2]) und selbst das schwarze Silbergel der gewöhnlichen Negative durch Kochen mit Wasser zu bräunlichen Solen von kolloider Teilchengröße abbauen[3]).

Nun ist allerdings das Silber des latenten Bildes und selbst das der Reduktionskeime der Reifung nicht ganz „frei", sondern mehr oder weniger fest adsorbiert. Aber auch das „Photobromid", mit dem wir uns die Kristalloberfläche des Bromsilbers in allerdings sehr dünner Schicht bedeckt vorstellen müssen, ist an sich, z. B. durch Ammoniak, wieder peptisierbar[4]) und das in ihm vorhandene

---

1) Kolloides Silber u. d. Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908. S. 87.

2) Phot. Korr. 1911. S. 403; daselbst frühere Literatur.

3) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. Bd. XI. S. 184. 1912.

4) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911, S. 345; W. Reinders, Chem. Weekblad 1910. Nr. 46 u. 48.

W. P. J.

Silber kann, wie wir oben sahen, durch Adsorptionsverdrängung (Keimisolierung) reaktionsfähig gemacht werden. Meine im vorstehenden beschriebenen Versuche mit Farbstoffen und Entwicklersubstanzen zeigen, wie außerordentlich weitgehend derartige Adsorptionsverdrängungen das Verhalten des im adsorbierten Zustande gegen leichtere chemische Angriffe noch teilweise recht widerstandsfähigen Silbers beeinflussen können.

Eine Peptisation des latenten Bildes durch Entwickler wurde auch schon von S. E. Sheppard und G. Meyer[1]), sowie von W. D. Bancroft (s. o.) angenommen, und daß sich Adsorptionsverbindungen (wie die von Silber und Halogensilber) gegenüber der Peptisation so verhalten müssen wie je eine der Komponenten, die die andere umhüllt, hat schon P. P. von Weimarn[2]) als „selbstverständlich" bezeichnet. Der Annahme einer Peptisation der Keime des latenten Bildes auch durch Alkali steht also nichts entgegen.

Die drei neuen auf der komplizierten kolloidchemischen Natur des latenten Bildes beruhenden Reaktionen bestehen also, um es kurz zu wiederholen, in der Keimbloßlegung, die sich auf den okkludierten Anteil des Silbers erstreckt, der Keimisolierung, die eine Adsorptionsverdrängung, und der Keimaktivierung, die eine Peptisierung des löslichen Anteils des latenten Bildes darstellt.

Schon im Jahre 1839, kurz nach der öffentlichen Bekanntgabe der Erfindung Daguerres, entdeckte Donné[3]), daß die über Joddampf geräucherte versilberte Kupferplatte im Lichte eine auffallende Veränderung ihrer Struktur erlitten hatte, indem die vorher feste Schicht sich als Pulver abreiben ließ. Donné nahm an, daß durch die Lichtwirkung auf das Jodsilber der Daguerreotyplatte der Zusammenhang der Jodsilberschicht gelockert werde, so daß die Quecksilberdämpfe bis zum metallischen Silber eindringen könnten, während die nicht belichteten Teile der Jodsilberschicht das Metall vor der Einwirkung des Quecksilbers

1) Journ. Americ. Chem. Soc. **42**. S. 689. 1920.
2) Kolloid-Zeitschr. Bd. V. S. 66.
3) Compt. rend. Bd. IX, S. 376. Eder, Einl. in d. Negativverfahren. Halle 1895. S. 111.

schützten. Auch Claudet trat dieser Auffassung bei. Eingehendere Untersuchungen über die Strukturveränderung des Jodsilbers verdanken wir Carl Schultz-Sellack[1]), der im Jahre 1871 schrieb: „Über die chemische und mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze durch das Licht."

Schultz-Sellack studierte die den älteren Forschern auf dem Gebiete der Photographie, wie R. Hunt, Edm. Becquerel, ganz geläufige[2]) mechanische Wirkung des Lichtes zunächst bei den Kristallen der Silberhaloide, die im Lichte schnell zu Pulver zerfallen, ihren Glanz verlieren und trübe werden. Er stellte weiter fest, daß auch die äußerst feine amorphe gelbliche Jodsilberschicht eines jodierten Glassilberspiegels im Sonnenlichte in wenigen Minuten trübe wird und dabei verschiedene Farben annimmt, die er als Resultat einer verschiedenen Beugung des Lichtes in der Schicht der immer kleiner werdenden Teilchen des Jodsilbers erklärte. O. Wiener[3]) nennt die verschiedenen Farben einer solchen Jodsilberschicht Zerteilungsfarben und hat zuerst die Größe derartig durch das Licht mechanisch zersplitterter Jodsilberkörnchen mikroskopisch gemessen. Er bestimmte den Durchmesser der durch Lichtwirkung zerteilten Körnchen zu 1 μ, die Zwischenräume bis zu etwa 3 μ; durch sie hindurch erschien die gelbliche noch unversehrte Jodsilberschicht. Wiener bestätigte auch die von Schultz-Sellack gemachte Angabe, daß nur die violetten und ultravioletten Strahlen diese mechanische Zerteilung hervorzubringen vermögen, d. h. dieselben Strahlen, die das Jodsilber auch chemisch verändern. Die Trübung des Jodsilbers im Lichte wurde später auch sehr eingehend von Herm. Scholl[4]) untersucht, einem Forscher, der vor kurzem verstorben ist und dem O. Wiener[5]) einen Nachruf widmete. In diesem Nachrufe erwähnt Wiener einen nicht veröffentlichten Versuch Scholls, der wegen seiner Bedeutung für die photographischen Reaktionen auch hier wiedergegeben werden möge. Wiener schreibt:

„Daran schloß sich später die merkwürdige Entdeckung, daß von dem Jodsilber durch die Belichtung Teilchen herausgerissen

1) Poggend. Ann. **143.** 439. 1871.

2) Siehe z. B. Rob. Hunt, Researches on Light (London 1854), Edm. Becquerel, La Lumière, Paris 1868.

3) Wiedem. Ann. **55.** 240. 1895.

4) Arch. f. wiss. Photogr. Bd. I, S. 241; Ann. d. Phys. **16.** 193 u. 417. 1905.

5) Physikal. Zeitschr. 24. Jahrg. S. 329, 1924.

und von der Oberfläche weggeschleudert werden, so daß sie auf einer darüber gelagerten Glasplatte aufgefangen werden können. Eine auf die Jodsilberschicht aufgelegte schwach gewölbte Linse nimmt unter diesem Einfluß einen um die Mitte herumliegenden Ring von Jodsilber auf. Diese merkwürdige Beobachtung wollte Scholl später noch weiter verfolgen, ohne die Zeit dazu zu finden: und so kommt es, daß sie bis heute noch nicht veröffentlicht wurde. Schultz-Sellack hatte ferner gefunden, daß bei einer Daguerreschicht mit nur schwacher Silberunterlage durch die Belichtung das Silber in Jodsilber verwandelt wird. Darüber hinaus zeigte Scholl, daß das Jodsilber an der Oberfläche zu Silber reduziert wird, so daß dieses nach der Belichtung Metallglanz annimmt. Die Daguerreschicht wird also durch die Belichtung umgekehrt wie ein Handschuh, den man umstülpt. Dieser Vorgang kann nur so verstanden werden, daß das Jod in der Richtung des Lichtes wandert. In der Tat konnte Scholl auch zeigen, daß mit dieser Wanderung auch ein negativ-elektrischer Strom verbunden ist, den man auffangen kann, wenn man die Jodsilberschicht zwischen Platinbelege einbettet. Die Frage nach der genauen Natur dieses Stromes blieb zunächst noch offen." . . Es folgt dann die Besprechung der Habilitationsschrift von H. Scholl: „Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber", abgedruckt in den Ann. d. Physik, a. a. O.

Schultz-Sellack zog in den Kreis seiner Untersuchungen auch Jodsilberkollodiumschichten und konstatierte auch bei diesen die analoge mechanische Veränderung des Jodsilbers durch das Licht; er beschreibt zugleich sehr interessante Versuche, aus denen hervorgeht, daß es hier sehr auf die Korngröße, oder, wie wir heute sagen, den Dispersitätsgrad des Jodsilbers ankommt, um das Phänomen in die Erscheinung treten zu lassen. Ja, als Stütze seiner Auffassung, daß die Lichtwirkung, die sich als Strukturänderung äußert, nur auf eine Änderung der Teilchengröße zurückzuführen ist, schildert Schultz-Sellack eine Versuchsserie, wie er die verschiedenen „Beugungsfarben" auch ohne Mitwirkung des Lichtes durch eine bloße Veränderung der Jodsilberfällung innerhalb der Kollodiumhaut erhält.

Diese Versuche von Schultz-Sellack wurden bestätigt und erweitert von Lüppo-Cramer in einer Abhandlung: „Über die Zerstäubung des Bromsilbers durch das Licht"[1]).

1) Phot. Rundschau 1909, S. 245.

Schultz-Sellack scheint die Beobachtung Donnés, daß man das belichtete Jodsilber direkt abreiben kann, nicht gekannt zu haben. Er sagt wenigstens in seiner Einleitung, daß eine physikalische Veränderung der photographischen Schicht bis dahin durch keinen Versuch direkt erwiesen sei.

Wie der Verfasser[1]) feststellte und durch Reproduktion und Mikrophotogramm illustrierte, geben aber gerade die jodierten Silberspiegel das Phänomen der photomechanischen „Zerstäubung" ungleich besser als die Daguerreotypplatten und in so überzeugender Weise, daß wohl niemand, der dieses Experiment einmal gesehen hat, an der Richtigkeit der Deutung der Erscheinung als Dispersitätsveränderung zweifeln kann.

Das interessante Experiment sei hier wiedergegeben.

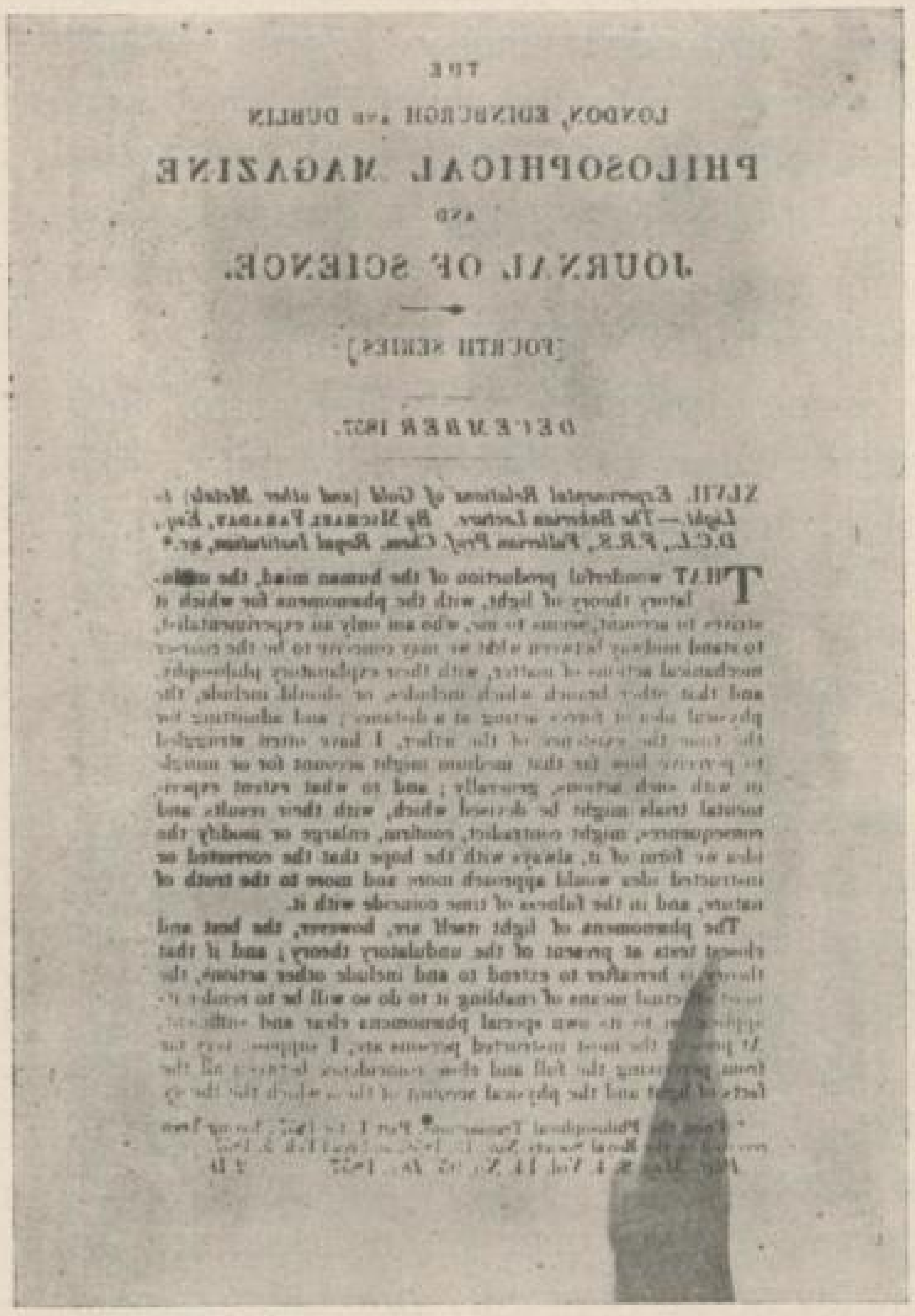
Glassilberspiegel wurden durch Räuchern über Joddampf vollständig in Jodsilber übergeführt, das in diesem Zustande eine gelblichweise, klar durchsichtige, in der Aufsicht glänzende Schicht darstellt. Wird eine solche Platte unter einem kontrastreichen Negativ 10 bis 15 Minuten dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so zeigt sich das Jodsilber an den belichteten Stellen in der Durchsicht getrübt, es bleibt aber gelblichweiß und zeigt keine Spur von Verdunkelung. In der Aufsicht sind die belichteten Stellen matt. Überfährt man nun die ganze Schicht unter leichtem Druck mit einem Wattebausch, so geht an den belichteten Stellen sämtliches Jodsilber als feiner Staub los, während das unbelichtete Jodsilber fest haften bleibt. Man erhält so ein scharfes Bild von reinem Jodsilber auf dem bloßen Glase. Um das helle Bild kopierfähig zu machen, legt man es einige Augenblicke über eine Schale mit Schwefelammonium, durch dessen Dampf das helle Jodsilber in braunschwarzes Schwefelsilber übergeführt wird. Die beigegebene Abbildung 39 stellt einen direkten Kontaktabdruck von einer solchen Platte dar.

Abb. 40 zeigt auch ein Mikrophotogramm der durch Belichtung veränderten, ursprünglich bei dieser (ca. 1200fachen) Vergrößerung ganz homogen erscheinenden Schicht. (Das Original der Abb. 39 ist, nebenbei bemerkt, das erste Blatt der Veröffentlichung von Faraday über kolloides Gold, das auch auf S. 276 dieses Buches für die „Entwicklung" mit Joddampf als Negativ benutzt wurde.)

---

1) Phot. Korr. 1910, S. 236; Koll.-Zeitschr. Bd. VII, 1910, S. 42; Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 4 u. f.

Die Vermutung, daß bei der photographischen Wirkung des Lichtes außer der Halogenabspaltung oder auch anstatt dieser eine mechanische Zersplitterung stattfinde, ist auch in späterer Zeit, als man praktisch nur noch Bromsilbergelatineplatten benutzte, oft geäußert worden. So sprach G. Bredig[1]) auf Grund seiner bekannten elektrischen Zerstäubungsversuche und der Arbeiten von


THE
LONDON, EDINBURGH AND DUBLIN
PHILOSOPHICAL MAGAZINE
AND
JOURNAL OF SCIENCE.
[FOURTH SERIES.]
DECEMBER 1857.

XLVII. Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light.—The Bakerian Lecture. By MICHAEL FARADAY, Esq., D.C.L., F.R.S., Fullerian Prof. Chem. Royal Institution, &c.*

THAT wonderful production of the human mind, the undulatory theory of light, with the phenomena for which it strives to account, ...

Abb. 39.
„Mechanisches“ Bild auf Jodsilber.

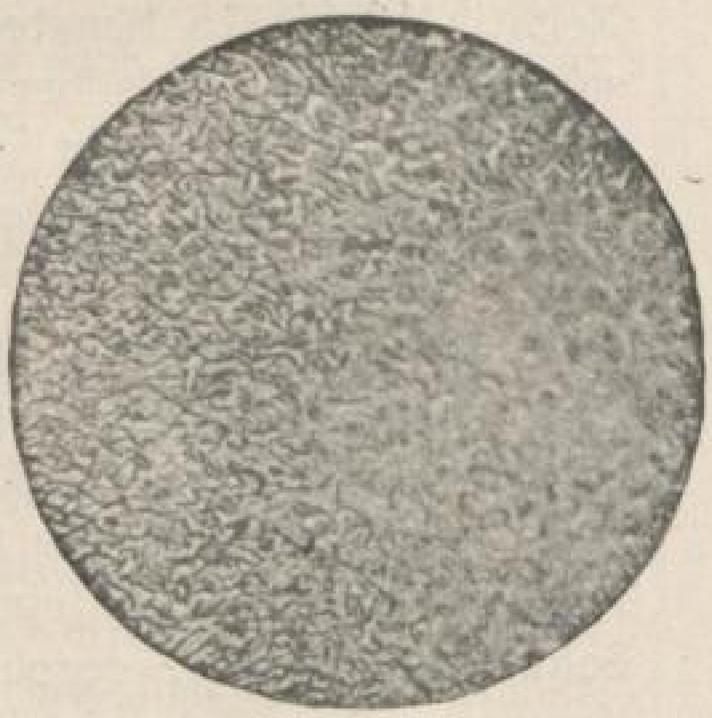


Abb. 40.
Mikrophotogramm des zerstäubten Jodsilbers. Vergr. 1200fach.

Lenard und Wolf[2]) über die Zerstäubung vieler Körper durch ultraviolettes Licht die Ansicht aus, daß auch die Wirkung des gewöhnlichen Lichtes auf ein Zerstäuben der lichtempfindlichen Körper zurückgeführt werden könne. „Diese Körper erhalten dadurch eine größere Oberfläche und damit größere Reaktions-

1) Arch. f. wiss. Photogr. Bd. I, S. 40.
2) Ann. d. Phys. 47. 443. 1889.

geschwindigkeit für heterogene Reaktionen, also auch für die Bildentwicklung (Silbersalze) oder für die Oxydation durch Sauerstoff (Schwefelblei usw.), abgesehen von der mit der Oberflächenzunahme verbundenen Vergrößerung der freien Energie.“ (Bredig l. c. Vgl. auch K. Schaum, Arch. wiss. Photogr. Bd. II (1901), S. 9 u. 236.)

Später wies aber H. Nordenson[1]) nach, daß die bisher als direkte Lichtzerstäubung aufgefaßten Fälle einer mechanischen Veränderung des Materials bei photochemischen Prozessen stets auf vorhergehende chemische Zersetzungen zurückgeführt werden können. Wir kommen auf diese Verhältnisse später zurück; ein kurzer Überblick über die tatsächlich doch bestehenden Gründe für die Annahme einer wenigstens im Endeffekt mechanischen Wirkung des Lichtes auf das Halogensilber war indessen schon an dieser Stelle notwendig, um die Argumente älterer Forscher überhaupt verständlich erscheinen zu lassen.

In der Geschichte des latenten Lichtbildes spielte vor allem die Bewertung der physikalischen Entwicklung und ihrer Leistungsfähigkeit stets eine große Rolle. Denn man glaubte öfters annehmen zu dürfen, daß Entwicklungsfähigkeit nicht notwendigerweise an das Vorhandensein einer chemischen Zersetzung gebunden sei, und die relativ leichte Reduzierbarkeit des unbelichteten, nicht durch Kolloide geschützten bindemittelfreien Bromsilbers durch die üblichen Entwickler lieferte noch in neuerer Zeit für diese Anschauung eine allerdings nur scheinbare Stütze[2]).

Aber selbst die physikalische Entwicklung in ihren verschiedenen Varianten ließ man nicht immer als Beweis dafür gelten, daß chemische Veränderungen des Halogensilbers, geschweige denn gerade Silberkeime die Voraussetzung für die Bildentwicklung seien. Moser[3]) hob schon 1842 hervor, daß die Kondensation von Quecksilberdampf genau so vor sich gehe wie die von Wasserdampf und stellte die Daguerreotypen daher auf eine Stufe mit den von ihm zuerst genauer studierten Hauchbildern. Hierzu möchte ich nach eigenen Versuchen bemerken, daß die Entstehung von Hauchbildern auf jodierten Silberspiegeln sowohl durch Wasserdampf,

1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 1. 1915.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912. S. 215.
3) J. M. Eder, Einl. i. d. Negativverf. 2. Aufl. Halle 1895. S. 111.

wie die leichter zu studierende durch Joddampf[1]) wesentlich andere Voraussetzungen hat als die Entwicklung durch Quecksilberdampf oder naszierendes Silber. Denn nach der normalen kurzen Belichtung des bindemittelfreien Jodsilbers, die durch Quecksilberdampf entwickelbar ist, lassen sich noch keine Hauchbilder hervorrufen, weder durch Wasser-, noch durch Joddämpfe. Die „Entwicklung" von Hauchbildern ist vielmehr an eine viel weitergehende Zersetzung des Jodsilbers gebunden, das sich in diesem Stadium bereits weit im Gebiete der Solarisation befindet. Die Hauchbilder sind offenbar der bereits dann merklich werdenden Dispersitätsveränderung des Jodsilbers zuzuschreiben und, wie die Entwicklung durch den Joddampf beweist, sicherlich nicht auf Silberkeime zurückzuführen, die ja zuerst durch das Jod zerstört werden würden. Andererseits kann man mit Quecksilberdampf nicht mehr entwickeln, wenn man die belichtete Daguerreotypplatte kurz der Einwirkung von Joddampf aussetzt. Mosers Meinung, daß die Quecksilberdampfentwicklung nichts anderes als die Entstehung eines Hauchbildes sei, ist also nicht richtig und man kann unbedenklich für das normale Daguerreotypbild auch das Vorhandensein von Silberkeimen als entscheidend ansehen.

Nun ist gelegentlich auch wohl hervorgehoben worden, die Glasversilberung sei ein Beweis, daß sich naszierendes Silber an Oberflächen aller Art wahllos niederschlage, ohne daß dazu Keime bestimmter chemischer Konstitution oder gar Silberkeime erforderlich seien[2]). Demgegenüber muß aber darauf hingewiesen werden, daß für die physikalische Entwicklung Reduktionsgemische erforderlich sind, die offenbar einen ganz bestimmten Grad der Metastabilität besitzen und daß die Gegenwart der Schutzkolloide die Ausscheidung des Silbers aus jenen metastabilen Lösungen so stark verzögert, daß in der für die üblichen Entwicklungsverfahren in Betracht kommenden Zeit eine Abscheidung naszierenden Silbers an keimfreien Stellen der Schicht überhaupt nicht stattfindet. Auf die Eigentümlichkeiten der physikalischen Entwicklung werden wir in einem besonderen Abschnitt über den Entwicklungsprozeß zurückkommen.

Den Anlaß zu der auch in neuerer Zeit noch vielfach geäußerten Annahme, daß beim Belichtungsprozeß außer der Silber-

1) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **17.** 27. 1915; Phot. Industrie 1915. S. 444.
2) Vgl. hierzu Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912. S. 217.

keimbildung eine Art physikalischer Veränderung des Bromsilbers, wie etwa eine Zerstäubung im Sinne Bredigs vor sich gehe[1]), bildete vor allem die Tatsache, daß man nach den für die gewöhnliche Entwicklung hochgereifter Bromsilberemulsionen ausreichenden kurzen Belichtungen noch keinerlei chemische Veränderung direkt nachweisen konnte. Ein solcher Nachweis gelingt indessen bekanntlich nach längeren Belichtungen und es wird auch wohl nicht mehr bezweifelt, daß die physikalische Hervorrufung tatsächlich an das Vorhandensein von Keimen gebunden ist. Es lag also nicht fern, anzunehmen, daß nach den für den gewöhnlichen photographischen Negativprozeß allein in Frage kommenden kurzen Expositionszeiten noch keine chemische Zersetzung des Bromsilbers vor sich gehe, sondern diese erst erheblich später einträte.

Der Hauptgrund für die Annahme nicht chemischer Veränderungen des Bromsilbers bei der normalen Belichtung lag also darin, daß eine so große Lücke zu klaffen schien zwischen der chemischen und der physikalischen Entwicklung. Es gelang indessen dem Verfasser[2]), nachzuweisen, daß diese Lücke zu einem großen Teile überbrückt werden kann, wenn man den physikalischen Entwickler selbst modifiziert und ihm auch günstigere Bedingungen durch möglichst vorsichtige Bloßlegung auch der okkludierten Belichtungskeime verschafft. Hierdurch wird es möglich, die Leistungsfähigkeit der physikalischen Entwickler der der chemischen so weit zu nähern, daß die Unterschiede nicht mehr wesentlich größer sind als die zwischen den einzelnen chemischen Entwicklern untereinander[3]).

Für die Annahme einer vor der Bromabspaltung bereits eintretenden physikalischen Veränderung des Bromsilbers bei der Belichtung besteht daher heute wohl kein zureichender Grund mehr. Eine andere Frage ist es aber, ob bei Belichtungen, deren Größenordnung über die für die normale Kamerabelichtung erforderliche beträchtlich hinausgeht, nicht dennoch Veränderungen des Bromsilbers eintreten, die man, wie bei der unzweifelhaften Dispersitätsveränderung des jodierten Silberspiegels, als physikalische bezeichnen muß. Untersuchungen des Verfassers über die „Entwick-

1) S. auch E. Englisch, Arch. f. wiss. Phot., Bd. II, S. 233. 1901.

2) Phot. Industrie 1921, Nr. 40.

3) Auf unrichtige Angaben, wonach sogar zwischen der gewöhnlichen Entwicklung und der nach dem primären Fixieren (bei hochempfindlichen Platten!) kaum noch Unterschiede bestehen sollen, komme ich später zurück.

lung durch Licht" gaben den Anlaß, diese Frage erneut zu diskutieren.

Beobachtungen über die Möglichkeit, das latente Lichtbild ohne Anwendung irgendwelcher Chemikalien durch das Licht selbst sichtbar werden zu lassen, also im weiteren Sinne des Wortes es zu „entwickeln", reichen bis in die Uranfänge der Photographie zurück. Zeigte doch schon 1840 Edm. Becquerel, daß das latente Bild auf einer Daguerreotypplatte direkt sichtbar gemacht werden kann, wenn man die Platte nach der Exposition unter einem gelben oder roten Glase nachbelichtet. Auch daß man Bilder auf Schichten, die außer Chlorsilber noch überschüssiges Silbersalz enthalten, durch Nachbelichtung unter gelbem oder rotem Glase kräftigen, ja sogar auch hier latente Eindrücke ganz deutlich sichtbar werden lassen kann, fand bereits Becquerel. Dieser Forscher unterschied zwischen „erregenden" und „fortsetzenden" Strahlen des Spektrums, unter den ersteren die blauvioletten, unter den andern die längerwelligen verstehend.

Nicht lange nachdem die Röntgenstrahlen entdeckt worden waren, wurde von Zehnder und M. P. Villard, später unabhängig davon von R. Luther und Uschkoff gefunden, daß man ein latentes Röntgenstrahlenbild durch bloße Nachbelichtung im Tageslichte, d. h. ohne farbige Schirme „hervorrufen" kann[1]).

Der Verfasser fand nun bei näherer Untersuchung jener Entwicklung des Röntgenstrahlenbildes durch Licht, daß man auch das latente Lichtbild durch gewöhnliches Licht „entwickeln" kann, wenn auch nicht ganz ohne Mitwirkung von Chemikalien, so doch ohne Anwendung eigentlicher Entwickler, d. h. bromsilberreduzierender Körper. In meinem Buche: „Die Röntgenographie", S. 38, habe ich auch ein derartiges durch Licht entwickeltes Lichtbild abgebildet, zum Beweise, daß man es sogar auch kopieren kann. Man erhält diese Bilder am sichersten, indem man feinkörnige Diapositivplatten aus reinem Bromsilber unter einer Sensitometerskala so lange im Tageslichte belichtet, daß schon die ersten Felder der Skala schwach sichtbar sind. Man legt sie dann,

1) Literatur und nähere Beschreibung dieser Versuche findet man in des Verfassers Büchern: „Die Röntgenographie", Halle 1909 und „Das latente Bild", Halle 1911. Vgl. auch Zeitschr. f. wiss. Phot. **15.** 125. 1915; **15.** 313. 1916; Phot. Korr. 1909, S. 269, 339, 579; 1910, S. 21; 1913, S. 71.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

noch in der Dunkelkammer, in eine Lösung von Silbernitrat und Zitronensäure, läßt der Platte ein paar Minuten Zeit, um sich mit der Lösung vollzusaugen und begibt sich dann mit der noch in der Flüssigkeit liegenden Platte ins Tageslicht. Sehr bald erscheinen nun auch die vorher unsichtbaren Zahlenreihen (des Jonestesters) ganz deutlich. Sie verschwinden dann zwar langsam unter einer allgemeinen Verschleierung, die man aber weitgehend beseitigen kann, wenn man die Platte in Chromsäuremischung legt, die hauptsächlich den allgemeinen Schleier entfernt, das eigentliche durch Licht entwickelte Bild aber erst recht deutlich hervortreten läßt.

Unter den beschriebenen Fällen einer „Lichtentwicklung“ erscheint der von Becquerel entdeckte am leichtesten verständlich, wenn man bedenkt, daß bei der ersten Belichtung kolloides Silber entsteht, das sich ganz wie ein panchromatischer Sensibilisator verhält und daher die erstmalig belichteten Halogensilberteilchen empfindlich für das gelbe und rote Licht macht. Das so farbenempfindlich gewordene latente Lichtbild reagiert daher mit weiterer Schwärzung unter dem Farbfilter, während das ursprünglich nur blauviolettempfindliche Silbersalz unter dem Gelbfilter unverändert bleibt.

Das Zustandekommen der Lichtentwicklung beim latenten Röntgenstrahlenbilde erklärte der Verfasser auf Grund seiner Untersuchungen so, daß der Röntgenstrahl mit seiner außerordentlich kleinen Wellenlänge und seinem gleichzeitig großen Durchdringungsvermögen im Bromsilber relativ zahlreiche im ganzen Korn zerstreute Zersetzungszentren erzeugt, die nun bei der nachfolgenden Belichtung mit Tageslicht sehr viel rascher eine Zunahme der Schwärzung veranlassen, als sie die ausschließlich vom Lichte getroffenen Teile der Schicht ergeben.

Eine weitere Stütze für die Tatsache, daß der Röntgenstrahl mehr im Innern des Bromsilberkornes wirkt als der Lichtstrahl, boten auch die vom Verfasser gefundenen Gesetzmäßigkeiten bei der Desensibilisierung des Bromsilbers gegenüber diesen verschiedenen Arten von strahlender Energie. Es war schon 1917[1]) von mir festgestellt worden, daß die Empfindlichkeitsverringerung des Bromsilbers infolge einer Imprägnierung mit Amidol ganz bedeutend geringer ist, wenn es sich um die Wirkung der Röntgenstrahlen handelt, als wenn Lichtwirkung vorliegt. Es hatte sich

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1917. S. 281.

ergeben, daß die Verringerung der Empfindlichkeit gegen die Röntgenstrahlen durch Amidol nur den fünften bis sechsten Teil betrug, während gegenüber Licht eine Desensibilisierung auf den sechzigsten Teil und darüber stattgefunden hatte. Die desensibilisierende Wirkung war also bei den Lichtstrahlen zehnmal stärker als bei den Röntgenstrahlen, offenbar aus dem einfachen Grunde, weil die Desensibilisierung nur die Kornoberfläche beeinflussen kann, die bei der Röntgenstrahlenwirkung eine erheblich geringere Rolle spielt als bei der Wirkung des Lichtes. Analoge Verhältnisse fand später E. Mauz[1]) bei der Desensibilisierung mit Phenosafranin. (Vergl. auch das Kapitel über die Desensibilisierung S. 682.)

Ich hatte nun aber auch gefunden, daß die zuerst von den X-Strahlen und alsdann vom Lichte zersetzten Bromsilberteilchen (eine geeignete Struktur des Bromsilbers vorausgesetzt!) sehr viel weniger widerstandsfähig gegen oxydierende Agenzien geworden waren als das reine Lichtbild, so zwar, daß man das durch Licht sichtbar gemachte Röntgenbild z. B. durch Chromsäure direkt wegätzen kann.

Gestützt auf die aus der Literatur bekannten und bereits oben gekennzeichneten Fälle einer vermeintlich direkten mechanischen Wirkung des Lichtes erklärte ich nun auch anfänglich die gesteigerte chemische Reaktionsfähigkeit des latenten Röntgenstrahlenbildes nach seiner „Entwicklung“ durch Licht als die Folge einer direkten Zerstäubung des Bromsilbers durch die Röntgenstrahlen. Als dann aber, wie bereits erwähnt, H. Nordenson nachwies, daß die bisher als direkte Lichtzerstäubung aufgefaßten Fälle einer mechanischen Veränderung des Materials bei photochemischen Prozessen stets auf vorhergehende chemische Zersetzungen zurückgeführt werden können, zeigte ich, daß man das Nordensonsche Untersuchungsergebnis auch mit den Erscheinungen beim Halogensilber recht gut in Einklang bringen kann. Denn man braucht nur die ganz einleuchtende Annahme zu machen, daß das bei der photochemischen Zersetzung, sei es nun durch Licht oder andere Energiearten, immer neben dem Silber abgespaltene Halogen auch eine Veränderung der Struktur

---

1) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte II, Aufl. Leipzig 1922. S. 169.

des Halogensilbers veranlaßt, wodurch dessen vergrößerte Reaktionsfähigkeit sich ohne Zwang erklären läßt.

Schultz-Sellack, dessen Versuche eine Abhängigkeit der mechanischen Veränderung des Halogensilbers von seiner chemischen Zersetzung keineswegs erkennen ließen, unterschied scharf zwischen mechanischer und chemischer Veränderung, und es ist nicht uninteressant, den Forscher hierüber selbst noch einmal zu hören. Er schreibt:[1])

„Die Gegenwart einer kleinen Menge von freiem Jod ist für den Vorgang der mechanischen Veränderung des Jodsilbers nötig; durch längeres Aufbewahren an der Luft oder besser durch Räuchern mit schwefeliger Säure oder Baden mit jodabsorbierenden Substanzen wird die Empfindlichkeit für diese Veränderung fast ganz aufgehoben, durch wiederholtes Räuchern mit Jod aber immer wieder hergestellt.

Es ist bemerkenswert, daß die mechanische Veränderung der Silberhaloidsalze, die Aufhebung der Kohäsion der Moleküle, am stärksten ist, wenn die chemische Veränderung, die Trennung der Atome in den Molekülen, am geringsten ist.“

Gestützt auf die Ergebnisse von Schultz-Sellack, wonach also ein ausgeprägter Antagonismus zwischen dem chemischen und dem mechanischen, d. h. dem auf einer Strukturänderung beruhenden Bilde zu bestehen schien, konnte ich auch beim Bromsilber feststellen, daß die von Schultz-Sellack betonte Verschiedenheit der beiden „Arten“ von Bildern sich auch bei der oben beschriebenen „Lichtentwicklung“ des Lichtbildes unter halogenabsorbierenden bzw. halogenisierenden Agenzien nachweisen läßt. Ich verweise diesbezüglich auf meine in Bd. 15 der Zeitschr. f. wiss. Photogr., S. 215 u. 313, sowie Phot. Korr. 1910, S. 374 erschienenen Abhandlungen und die Ausführungen in meinem Buche: „Das latente Bild“, die allerdings teilweise durch spätere Beobachtungen überholt wurden.

Besteht nun auch zweifellos eine Analogie zwischen dem oben von Schultz-Sellack hervorgehobenen Antagonismus bei der Trübung der jodierten Silberspiegel im Lichte und der „Lichtentwicklung“ auf Bromsilberplatten unter halogenabsorbierenden Agenzien, so läßt sich doch zeigen, daß die Bedeutung des freien

1) Poggend. Ann. 143. 439. 1871.

Jodes bzw. jodabsorbierender Agenzien bei den Schultz-Sellackschen Versuchen zum mindesten teilweise eine andere ist als dieser Forscher annahm. Denn ich konnte nachweisen[1], daß die Jodsilbertrübung im Lichte in zwei Phasen verläuft. Legt man nämlich die belichtete Jodsilberplatte, ehe noch eine merkliche Trübung eingetreten ist, bei gewöhnlicher Temperatur und bei Ausschluß wirksamen Lichtes über eine Schale mit festem Jod, so wandelt sich das ursprünglich noch ultramikroskopisch feine Jodsilber unter dem lösenden Einflusse des Joddampfes langsam zu verhältnismäßig großen Kristallen um[2]. Es ist dies eine Analogie des Reifungsvorganges der Silberhaloide in Gegenwart des bromsilberlösenden Ammoniaks und in der Tat läßt sich das Jodsilbertrübungsbild anstatt durch Jod auch durch Ammoniak zum Vorschein bringen. Das belichtete Jodsilber ist anscheinend leichter löslich als das unbelichtete und die Wirkung des freien Jodes, die von Schultz-Sellack mit Recht als entscheidend für die Entstehung seiner mechanischen Bilder erkannt wurde, ist sicherlich zu einem großen Teile eben auf diese differenzierte Löslichkeit in Jod zurückzuführen. Es liegt aber nahe, diese offenbar vorhandene Löslichkeitsdifferenz den infolge der kleinen Halogen-„Explosionen" im Innern der einzelnen ursprünglichen Teilchen entstandenen Strukturverschiedenheiten zuzuschreiben. Es würde also doch eine wenn auch sekundäre „mechanische" Veränderung im Sinne eines zunehmenden Dispersitätsgrades vorliegen, der alsdann erst infolge einer Umkristallisation eine „Reifung" zu größeren Teilchen folgen würde.

In analoger Weise ist auch die „Entwicklung" des Bromsilbers durch Ammoniak von mir gedeutet worden. Belichtet man nämlich eine Trockenplatte, am besten eine feinkörnige Diapositivplatte sehr reichlich und legt sie alsdann auf eine Schale mit konz. Ammoniaklösung, so entsteht nach einiger Zeit ein Bild. Dieses besitzt aber keinerlei Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen aus Silber bestehenden entwickelten Bilde, sondern es besteht aus reinem weißen Bromsilber von stark differenzierter Teilchengröße, das durch das verdampfende Ammoniak nach dem Prinzip von Wi. Ostwald, wonach kleinere Teilchen eine größere Löslichkeit besitzen

1) Phot. Rundschau 1909, S. 245.

2) Vgl. Lüppo-Cramer, „Über Lichtreifung", Koll.-Zeitschr. **16.** 77. 1917; Phot. Rundschau 1914, S. 117.

als größere, umkristallisiert wurde[1]). Die „Entwicklung" durch Ammoniak wird in einem folgenden Kapitel (S. 252) ausführlich besprochen werden. Meiner Deutung dieser Vorgänge haben später A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard[2]) in ihrer Monographie: „The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions" eine andere gegenübergestellt. Diese Forscher nehmen an, daß die Silberkeime, die in diesen Stadien der Belichtung in der Tat schon deutlich sichtbar zu sein pflegen, als Keime für die Ammoniak-Rekristallisation dienen können. Die Diskussion zwischen Trivelli und Sheppard einerseits, dem Verfasser andererseits[3]) hat bisher noch zu keiner Einigung geführt, sie wird aber weiter unten bei der „Entwicklung" mit Ammoniak wiedergegeben werden.

Zur Anwendung der Quantentheorie auf die Photographie.*)

Von J. Eggert und W. Noddack.

Die Studien an photographischen Systemen zerfallen in zwei Gruppen, eine, die sich mit den reinen Lichtvorgängen beschäftigt, die andere, die die Prozesse der photographischen Entwicklung zum Gegenstand hat.

Zahlreiche Untersuchungen an dem ersten Vorgang, der Einwirkung des Lichtes auf feste Silbersalze, haben, nachdem diese Frage lange Zeit umstritten war[1]), ergeben, daß sich elementares Silber bildet[2]). Es wird meist von seiner Umgebung adsorptiv gebunden, koaguliert mit steigender Konzentration und verleiht, je nach den experimentellen Bedingungen den ursprünglichen Silbersalzen die charakteristischen Anlauffarben („Photohaloide").

Der Rest der photolysierten Molekel verhält sich je nach den Umständen, unter denen er entsteht und entsprechend seiner che-

1) Koll. Zeitsch. **10**. 295. 1912; **11**. 74. 1912; Phot. Korr. 1912, S. 524.

2) Eastman Kodak Co Rochester N. Y. 1921.

3) Koll.-Zeitschr. **35**. 172. 1924; Phot. Industrie 1924, Nr. 45.

*) Vgl. auch Eggert und Noddack, Verh. d. D. Phys. Gesellschaft, III. Reihe. 5. Jahrg. S. 29 (1924) und Die Naturwissenschaften 14. (1926).

1) Sheppard und Mees, Der photographische Prozeß. S. 213. Halle a. S., Knapp, 1920.

2) Abegg, Ostwald, Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. 2. Aufl. Dresden, Steinkopff, 1921. Wöhler und Krupko, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **46**. 2045, 1913. Lorenz u. Eitel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **91**. 57. 1915. Eggert und Noddack, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1921. S. 631. Fajans, Frankenburger, Herzfeld, Zeitschr. f. phys. Chem. **105**. 255—332. 1923.

mischen Natur, verschieden. Abgespaltenes Chlor oder Brom (im Gegensatz zu Jod) läßt sich bei Abwesenheit reaktionsfähiger Substanzen (Akzeptoren) leicht in elementarer Form nachweisen[3]). Sind Akzeptoren zugegen, so wird das Halogen gebunden; auch das bei der Photolyse gebildete Silber kann sich teilweise mit dem Halogen wieder vereinigen. Jod rekombiniert sich fast vollständig mit dem Silber.

Erst vor kurzem ist es gelungen, die geringen Silbermengen analytisch zu bestimmen, die bei der direkten Belichtung gebildet werden[4]). An einfachen Systemen (Chlor- oder Bromsilber in Gelatine) sowie bei bindemittelfreiem Bromsilber beobachtet man für geringe Expositionen Proportionalität zwischen Lichtmenge und ausgeschiedenem Silber — für steigende Belichtungen bleibt die Silbermenge, hauptsächlich infolge der Rekombination mit Halogen, hinter dem proportionalen Betrage zurück[5]). Bei Anwesenheit von Akzeptoren stellt sich diese Abweichung erst bei erheblich größeren Silbermengen ein (Auskopieremulsionen)[6]). Obgleich diese Messungen bisher erst in einem Gebiete möglich waren, das oberhalb der photographisch ausgenutzten Lichtmengen liegt, läßt ihre Extrapolation nach unten den Schluß zu, daß das bei der photographischen Entwicklung wirksame „latente Bild“ aus elementarem Silber besteht.

Untersuchungen an reinen (unsensibilisierten) AgBr- bzw. AgCl-Emulsionen bei verschiedenen Wellenlängen haben gezeigt, daß die Lichtabsorption, die Silberausscheidung und die photographische Empfindlichkeit an der gleichen Stelle des Spektrums beginnen, für reines Bromsilber z. B. bei blaugrün (460 mμ)[4]). Diese Tatsache ist wichtig für die Beurteilung der Frage, welcher Bruchteil der auf eine photographische Schicht fallenden Lichtmenge vom Bromsilber absorbiert wird. Mißt man nämlich die optische Absorption einer Agfa-Spezialplatte im Rot (615 mμ), so erhält man den Wert: 15 %; im Gelbgrün (546 mμ) findet man 18 %, im Dunkelgrün (490 mμ) 26 %. Dieser allmähliche Anstieg nimmt beim Beginn der photographischen Empfindlichkeit (460 mμ) rasch zu, erreicht im Blau (436 mμ) 63 % und im Violett (405 mμ)

3) Schwarz und Stock, Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **54.** 2111—2122. 1921. Hartung, Journ. Chem. Soc. 125. 2198. 1924.

4) Eggert und Noddack, l. c. und Zeitschr. f. Phys. **20.** 299. 1923.

5) Eggert und Noddack, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1923. S. 116.

6) Eggert und Noddack, Zeitschr. f. Phys. **31.** 922. 1925.

76 %. Aus diesem Verhalten der optischen Absorption folgt, daß zwei Absorptionen im Spiele sind: die bei 460 m μ einsetzende Absorption des Bromsilbers und die über das ganze Gebiet sich erstreckende Absorption der Gelatine. Zieht man diese letzte, nicht photochemisch wirksame Absorption in Rechnung, so ergibt sich für die wahre Bromsilberabsorption ein relativ geringer Betrag; er beläuft sich z. B. bei 436 m μ auf 22 %.

Mit Hilfe dieser Zahl ist es möglich, experimentell zu bestimmen, welche Beziehung zwischen der Größe der photochemisch wirksamen Energie und der Masse des photolytisch gebildeten Silbers besteht. Es ergab sich für 436 mμ: 900 erg vom AgBr absorbierte Energie liefern $0{,}36 \cdot 10^{-4}$ mg Silber.

Rechnet man nun die absorbierte Energie in Quanten ($2 \cdot 10^{14}$), und die entstandene Silbermenge in Atome um ($2 \cdot 10^{14}$), so zeigt sich, daß für geringe Lichtmengen pro absorbiertes Lichtquant (436 bis 365 m μ) 1 Silberatom entsteht [4]), während Röntgenstrahlung (0,5 Å) etwa 1000 Atome pro Quant frei macht, ein α-Strahl (Ra-Emanation) sogar 50 000 Atome bildet [7]).

Die Untersuchungen des zweiten photographisch wichtigen Prozesses knüpfen an die Gestalt der Schwärzungskurve an. Sie hängt von der Art der verwendeten Strahlen ab. Für Röntgen- und α-Strahlen hat sie ungefähr den Verlauf einer Exponentialkurve [8]), wenn man als Abszissen die Strahlungsmengen (nicht deren Logarithmen), als Ordinaten die Schwärzungen aufträgt. Für Lichtstrahlen dagegen zeigt sie S-Form. Diese Verschiedenheit der Schwärzungskurven gründet sich auf die erwähnte verschiedene Primärwirkung der einzelnen Strahlenarten. Röntgen- und α-Strahlen machen nahezu jedes getroffene Korn entwickelbar, bei Lichtstrahlen dagegen ist die Entwickelbarkeit eine Funktion der Trefferwahrscheinlichkeit hinsichtlich der Anzahl von Ag-Atomen, die pro Korn gebildet werden und hinsichtlich der Lage, die die Ag-Atome im Korn einnehmen [9]). Im Mittel kommt auf etwa 300 Ag-Atome (absorbierte Quanten) ein entwickeltes Korn [Eggert und Noddack [2])].

---

7) Vgl. Nernst und Noddack, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1923. S. 110.

8) Friedrich und Koch, Ann. d. Phys. **45.** 399. 1914. Glocker und Traub, Phys. Zeitschr. **22.** 345. 1921. Bothe, Zeitschr. f. Phys. **8.** 243, 1922. Bouwers, Ebenda **14.** 374. 1923.

9) Toy, Phil. Mag. 1922, S. 352. Silberstein, Phil. Mag. **44.** 257, 956. 1922. Noddack, Vortrag auf dem Physikertag in Bonn, September 1923. Blau und Altenburger, Zeitschr. f. Phys. **12.** 315. 1923.

Bei exakter rechnerischer Auswertung zeigt sich, daß ein absorbiertes Quant bereits ein Korn entwickelbar machen kann (nämlich dann, wenn das gebildete Ag-Atom sich am Korn topographisch in günstiger Lage, d. h. wahrscheinlich an der Oberfläche des Korns befindet). Andererseits brauchen 1000 Quanten das Korn noch nicht entwicklungsfähig zu machen (nämlich dann, wenn die 1000 gebildeten Ag-Atome ungünstig im Korn gelegen sind)[10]).

Bei sehr kleinen Expositionen wird die Schwärzung überlagert durch den Schleier, der durch die freiwillige Entwicklung unbelichteten Bromsilbers entsteht. Hiermit im Zusammenhang steht das Auftreten der Schwelle, unterhalb der man belichtete und unbelichtete Stellen der Platte mit dem Auge nicht mehr voneinander unterscheidet. Dieses Phänomen ist physiologisch zu deuten, denn andere Meßmethoden (Thermosäule, Kornzählung, Silberbestimmung) gestatten die Unterschreitung der Schwelle[11]).

Die Solarisation, die sich in einer Abnahme der Schwärzung bei sehr großen Lichtmengen äußert, hat eine Erklärung durch die Koagulation des Katalysators gefunden[12]).

Die Ausdeutungen der experimentellen Befunde von Eggert und Noddack sind mehrfach von F. Weigert angegriffen worden[13]); worauf von seiten der Autoren stets eine ihren Standpunkt verteidigende Erwiderung erfolgte[14]). Es würde die Aufgabe dieses Buches überschreiten, zu diesem Streitfalle Stellung zu nehmen.

Nachträglich äußert sich noch Herr Prof. Weigert zu der vorstehenden Frage wie folgt.

---

10) Meidinger, Zeitschr. f. physik. Chemie **114.** 89. 1925.

11) Noddack, Streuber und Scheffers, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. 1922. S. 210. Nr. 20/21.

12) Noddack l. c. Scheffers, Zeitschr. f. Phys. **20.** 109. 1924. Arens, Zeitschr. f. physik. Chemie **114.** 337. 1925. (Vgl. hierzu J. M. Eder, S. 585 u. f. Anm. von Lüppo-Cramer.)

13) a) Zeitschr. f. physik. Chemie **99.** 499. (1921). b) Zeitschr. f. Physik **18.** 232 (1923). c) Zeitschr. f. Physik **34.** 911. (1926).

14) a) Zeitschr. f. Physik **20.** 299 (1923). b) Zeitschr. f. Physik **21.** 264 (1924). c) Zeitschr. f. Physik **31.** 925. (1925). d) Zeitschr. f. Physik **34.** 918. (1925).

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft

Ueber die Anwendung des Einsteinschen photochemischen Aequivalentgesetzes auf photographische Probleme.

Von Fritz Weigert.

(Beitrag auf Aufforderung des Herausgebers.)

Das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz sagt aus, daß für den primären Vorgang in einer photochemischen Reaktion, die sich immer aus einer mehr oder weniger langen Kette von Folgeprozessen zusammensetzt, jedes einzelne absorbierte Energiequant die Umwandlung eines Moleküls bewirkt. Nur wenn die erste, unmittelbar auf die Lichtabsorption folgende Veränderung quantitativ zum analytisch feststellbaren Endprodukt der photochemischen Reaktion führt, kann das Gesetz experimentell bestätigt werden. Wegen der Kompliziertheit der Folgevorgänge ist dies bis jetzt nur in einigen wenigen besonders einfachen, rein chemischen Fällen gelungen [1]).

Eine feste photographische Schicht absorbiert das Licht in sehr viel unübersichtlicherer Weise wie etwa ein verdünntes Gas, da die Absorption in einem Molekül durch Nähewirkung der sämtlichen Moleküle in einer Umgebung vollkommen verändert werden kann, so daß am eigentlichen Absorptionsakt das ganze optisch zusammengehörige System beteiligt ist [2]). Es ist von vornherein nicht zu erwarten, daß unter diesen Bedingungen eine Bestätigung des Einsteinschen Gesetzes in seiner einfachen Form überhaupt möglich ist. In den relativ einfachsten photographischen Systemen, den fast vollkommen durchsichtigen Auskopieremulsionen, konnten Weigert und Schoeller zeigen [3]), daß bei Berücksichtigung des experimentell ermittelten, nur vom Silber absorbierten Lichtes jedes vom Silber absorbierte Energiequant zur Neubildung eines weiteren Silberatoms führt. Der Vorgang ist daher eine Autosensibilisation, die immer deutlicher wird, je langwelliger das einwirkende Licht ist. Es steht dies im Einklang mit der wohlbekannten Sensibilisator-Wirkung des fein verteilten Silbers. Im kurzwelligen Licht kann auch das in der Schicht enthaltene Chlorsilber durch Lichtabsorption an

1) Vgl. hierzu die eingehende Diskussion in Oxford: Zeitschr. f. physik. Chemie **120**, 1926.

2) F. Weigert Zeitschr. f. Elektrochemie **25**, 366; 1917; Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 414, 1922.

3) F. Weigert und W. Schoeller, Berl. Akad. Ber. **1921** 641. W. Schoeller Diss. Leipzig 1921.

der Neubildung des Silbers beitragen. Doch ist die Quantenempfindlichkeit dieses Vorgangs sehr viel kleiner als der theoretische Wert 1. Bei wachsender Silbermenge wird auch für das vom Silbersensibilisator absorbierte Licht die Ausbeute immer kleiner, so daß nur eine, allerdings ziemlich weitgehende Annäherung an eine exakte Bestätigung des Einsteinschen Gesetzes erreicht werden kann, da es nur bei den geringsten, analytisch und optisch schwer nachweisbaren Silbermengen streng gültig zu sein scheint. Die Verhältnisse werden bei diesen Systemen etwas kompliziert, weil es nach den Versuchen Weigerts[1]) über die Farbenanpassungen der Photochloride und über die gerichteten Effekte des polarisierten Lichtes sicher ist, daß das von Silber absorbierte Licht neben der chemischen auch noch eine mechanische Wirkung auf die Schichten ausübt, die besonders leicht optisch mit einem Polarisationsapparat gemessen werden kann.

Die von Eggert und Noddack untersuchten undurchsichtigen photographischen Entwickleremulsionen sind wegen ihres groben Korns erheblich komplizierter als die durchsichtigen Auskopieremulsionen. Die Messungen zeigten daher auch, daß die pro absorbiertes Quant gebildete Silbermenge weit hinter dem theoretischen Wert 1 zurückbleibt. Um dieses Resultat zu erklären, wurde die Annahme gemacht, daß das Licht nicht nur vom Halogensilber, sondern auch von der natürlichen Gelbfärbung der Gelatine im kurzwelligen Spektralgebiet absorbiert wird[2]), und daß diese Absorption deshalb so stark ist, weil das Licht innerhalb des dispersen Systems der Körner wegen der häufigen Reflexionen einen längeren Weg zu durchlaufen hat als in einer klaren, gleich dicken Schicht derselben Gelatine. Daß diese Hilfshypothese der Gelatineabsorption nicht die wirklich gemessene geringe Quantenempfindlichkeit zu erklären vermag, wurde von Weigert zunächst theoretisch gezeigt[3]), und dann durch einen einfachen Versuch experimentell bewiesen[4]). Es konnte nämlich durch Absorptionsmessungen gezeigt werden, daß ein künstlich in die Halogensilberschichten eingeführter Farbstoff bekannter Absorption nicht den erwarteten Zuwachs der Absorption des trüben Mediums bewirkt, so daß die von Eggert und

1) F. Weigert, Verh. d. dtsch. physik. Ges. **21**, 479; 1919; Ann. d. Phys. **63**, 681; 1920. Dieses Buch S. 198.

2) l. c. S. 212.

3) Zeitschr. f. physik. Chemie **99**, 499; 1921; Z. f. Physik. **18**, 232, 1923.

4) Z. f. Physik. **34**, 911; 1925.

Noddack angenommenen mehrfachen Reflexionen innerhalb der Schicht in Wirklichkeit nicht vorhanden sind. Durch diesen Nachweis verlieren die weitgehenden Schlußfolgerungen dieser Forscher aus ihren Versuchen die experimentelle Grundlage. Die hier besprochenen Arbeiten von Eggert und Noddack und von Weigert sind die ersten Schritte, um in das experimentell besonders schwierige Problem einzudringen, so daß erst in der Zukunft eine definitive Lösung der Frage zu erwarten sein wird[1]).

Die absolute Strahlungsempfindlichkeit von Bromsilbergelatineplatten gegen Licht verschiedener Wellenlänge untersuchte als erster Gotthelf Leimbach (Eders Jahrb. f. 1909, S. 143). Leimbach fand, daß die zur Schwärzung erforderlichen absoluten Energiebeträge bei den hochempfindlichen Platten überaus klein sind, wie folgendes Beispiel zeigt. Die Energien, die eine noch eben wahrnehmbare Schwärzung — den Schwellenwert — hervorbrachten, sind für das Maximum der Empfindlichkeit in der Nähe von $\lambda = 450\ \mu\mu$ folgende:

Schleußnerplatte	10,5	$\times \dfrac{10^{-10}\ \text{Watt}}{\text{qcm}}$. Sek.
Lumière-Σ-Platte	1,38	
Perutz-Perortoplatte	16,3	
Agfa-Chromo-Isolarplatte .	17,8	

Entsprechende Energie- und Schwärzungsmessungen wurden an denselben Plattensorten gemacht, indem diese mit dem unzerlegten Lichte der Hefner- und der Nernstlampe bestrahlt wurden. Diese Messungen zeigen den Einfluß der verschiedenen spektralen Zusammensetzung der beiden Lichtquellen und ermöglichen außerdem die Auswertung der üblichen Sensitometerskalen in absolutem Maß. Einem Schwellenwert von 7° Scheiner z. B. bei Anwendung der Hefnerlampe entsprach in einem Falle eine absolute Energie von $24 . 10^{-8} \dfrac{\text{Watt}}{\text{qcm}}$. Sek. Endlich seien noch die für die einzelnen Platten ermittelten Exponenten p angeführt. Im Mittel ergab sich p für die Schleußnerplatte zu 0,87, die Σ-Platte zu 0,95, die Perortoplatte zu 0,85 und die Chromo-Isolarplatte zu 0,86. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Zeitschr. wiss. Phot. 1909 verwiesen.

Eingehende Untersuchungen über die Plattenempfindlichkeit in absolutem Maß stellten auch neuerdings an H. Scheffers, Zeitschr. f. Physik **20** (1923) S. 119, sowie W. Meidinger, Zeitschr. phys. Chem. **114** (1925) S. 89.

Rotsensibilisierung durch Alkalien.

Bei ihren wertvollen Untersuchungen über die spektrale Empfindlichkeit des Bromsilbers und ihre Beeinflussung durch Ionenadsorption haben K. Fajans und W. Frankenburger[2]) unter anderem auch gefunden, daß bindemittelfreies

---

1) Vgl. die Diskussion von T. S. Price, The Photogr. Journ. **65**, 306; 1925.

2) K. Fajans, Zeitschr. f. Elektrochem. 1922, Nr. 23/24; W. Frankenburger, Zeitschr. physikal. Chem., Bd. CV, S. 273—328.

Bromsilber durch Behandlung mit alkalischen Lösungen rotempfindlich wird. (Bei direkter Schwärzung, d. h. ohne Entwicklung.) Die Hydroxylionen (Sauerstoffionen) werden vom Bromsilber gut adsorbiert, da ja das Silberhydroxyd (Oxyd) ein schwer löslicher Körper ist, so daß wir die Oberfläche als mit einer dünnen Schicht von Silberhydroxyd (Oxyd) bedeckt ansehen können.

Im Anschluß an meine Beobachtungen über die Keimaktivierung des Bromsilbers durch Alkalien [1]) versuchte ich, ob sich die von Frankenburger entdeckte Rotsensibilisierung durch Behandlung mit Alkali auch an Bromsilbergelatineplatten nachweisen ließe. Es wurden für diese Versuche vorwiegend mittelempfindliche, ohne Ammoniakwirkung hergestellte Bromsilberplatten benutzt. Recht hochempfindliche Emulsionen wurden vor allem deswegen vermieden, weil nach Frankenburgers Annahme auch schon durch bloße, genügend lange Einwirkung von Wasser bei hoher Temperatur (nicht zu reden von Ammoniak) eine Bildung des „Hydroxydkörpers" stattfinden kann [2]).

Badet man nun Platten der angedeuteten Art drei Minuten lang in 0,5 proz. Natronlauge, wäscht eine Stunde lang und trocknet, so erscheinen sie in ihrer normalen Lichtempfindlichkeit (mit Entwicklung) nur sehr wenig verändert; ich konnte im Höchstfalle zwei Teilstriche des Eder-Hecht-Sensitometers mehr ablesen als auf der Kontrollplatte. Belichtet man dagegen unter einem sehr strengen Rotfilter, so zwar, daß (bei der Entwicklung) eine Wiedergabe der Skala bis zu etwa 60—70° eine Bestrahlung mit 60 kerziger Osramlampe von mehreren Stunden erforderte, so zeigte sich auf den mit Alkali vorbehandelten Platten eine bedeutende Steigerung der Rotempfindlichkeit gegenüber der Kontrollplatte, die zwar je nach der verwendeten Plattenemulsion erheblich verschieden war, sich durchschnittlich aber auf 20° Eder-Hecht beziffern ließ. Besonders stark war hierbei auch die Steigerung der Gesamtdeckung des Bildes nach der Alkalibehandlung.

Es ist vielleicht nicht unnötig, nochmals besonders hervorzuheben, daß die von Fajans und Frankenburger beobachtete Zunahme der Lichtempfindlichkeit des bindemittelfreien Bromsilbers durch Alkalibehandlung sich ausschließlich auf die direkte Schwärzung (ohne Entwicklung) bezieht, was bekanntlich durchaus nicht notwendigerweise auch eine Steigerung der Empfindlichkeit im gewöhnlichen photographischen Sinne bedeutet. Da zudem eine merkliche Empfindlichkeitssteigerung der Bromsilbergelatine durch Alkali nur gegenüber langwelligem Licht erfolgt, so scheint es mir vorläufig nicht begründet zu sein, in der bei der Reifung entstehenden Keimsubstanz etwas anderes als kolloides Silber anzunehmen. Ich erwähne dies besonders gegenüber einigen Diskussionsbemerkungen zu einem Vortrage von W. Clark [3]), in denen die Frage angeschnitten wird, ob die Keimsubstanz vielleicht nicht auch Silberhydroxyd im Sinne von Fajans und Frankenburger sein könne.

Während bei gewöhnlichem Lichte die durch die Entwicklung nachweisbare Empfindlichkeit des Bromsilbers durch die Nachbehandlung mit Alkali also nur wenig geändert wird, wird die „photochemische" Sensibilität, das heißt die direkte Schwärzung im Lichte auch auf den Bromsilbergelatineschichten

1) Phot. Ind. 1924, Nr. 13. Dieses Buch S. 228.

2) Frankenburger a. a. O., S. 320.

3) W. Clark, Photogr. Journal, Febr. 1924; Comm. Nr. 33 Brit. Phot. Res. Ass. Labor.

enorm gesteigert. Ich belichtete derartige Platten neben Kontrollplatten unter Jonesskalen im Tageslichte und erhielt auf den mit Alkali behandelten Platten ein um $1\frac{1}{2}$ bis 2 Skalen r e i h e n weiter reichendes direkt sichtbares Bild. D i e s e Art der Empfindlichkeitssteigerung ist wohl darauf zurückzuführen, daß überschüssiges Alkali in der Schicht unauswaschbar zurückbleibt und so als chemischer Sensibilisator wirkt. Dies hat aber wohl mit der Steigerung der Rotempfindlichkeit direkt nichts zu tun, auch deshalb nicht, weil andere viel stärkere Halogenabsorbentien wie Natriumnitrit (Eintrocknen der Schicht mit einprozentiger Lösung) die R o t e m p f i n d l i c h k e i t g a r n i c h t erhöhen und bekanntlich ganz allgemein bei Bromsilbergelatineschichten einigermaßen normaler Korngröße eine chemische Sensibilisierung (b e i n a c h f o l g e n d e r E n t w i c k l u n g) überhaupt nicht eintritt [1]). Übrigens wirkten die adsorbierten OH-Ionen wie andere Halogenabsorbentien auch stark gegen das Auftreten der S o l a r i s a t i o n.

Auch durch geeignete Behandlung mit A m m o n i a k anstatt mit Natronlauge wurden Bromsilberplatten, die vorher ohne Ammoniak gereift waren, in ihrer Rotempfindlichkeit in ähnlichem Grade erhöht. Für die prinzipielle Feststellung, daß eine Veränderung der spektralen Empfindlichkeit durch Adsorption von OH-Ionen erfolgt, sind die Versuche mit Ammoniak natürlich weniger eindeutig, da man hier wegen der Löslichkeit des Bromsilbers in Ammoniak auch mit Reifungserscheinungen und Keimbloßlegungen rechnen muß. Es erklären sich aber durch die zuerst von F a j a n s und F r a n k e n b u r g e r nachgewiesene und nun auch bei Trockenplatten bestätigte Gesetzmäßigkeit, daß mit Alkali oder Ammoniak vorbehandelte Bromsilberplatten eine bis ins Rot erweiterte spektrale Empfindlichkeit besitzen, vielleicht manche bisher nicht genügend verständliche Erscheinungen. Allerdings darf man nicht übersehen, daß auch kolloides Silber ein stark ausgeprägtes Sensibilisierungsvermögen für langwellige Strahlen besitzt und daß, da die Bildung von Reduktionskeimen eine Begleiterscheinung des Reifungsprozesses ist, auch die spektrale Empfindlichkeit sich mit der Reifung weiter nach Rot zu verschiebt oder wenigstens unter Umständen verschieben kann. Aber bei einer bloßen kurzen Nachbehandlung einer Trockenplatte mit verdünnter Alkalilösung wird kaum eine weitere Reduktion durch die Gelatine eintreten und die Steigerung der spektralen Empfindlichkeit ist wohl auch hier nur auf die Bildung des „Hydroxydkörpers“ im Sinne von F a j a n s und F r a n k e n b u r g e r zurückzuführen. Der Bildung dieser optisch sensibilisierenden Substanz ist es auch wohl zuzuschreiben, daß mit Ammoniak genügend gereifte Emulsionen im allgemeinen rotempfindlicher sind als neutral gereifte, aber gegen weißes Licht ebenso hoch empfindliche. Ich fand bei meinen Nachprüfungen verschiedener Emulsionen sogar einen Fall, in dem die neutral gereifte Emulsion einer mit Ammoniak hergestellten bei dem gewöhnlichen Sensitometerlichte um 10° E d e r - H e c h t überlegen war, bei der Belichtung unter strengem Rotfilter ihr aber um 20° nachstand!

Natürlich ist die Empfindlichkeit für die Strahlen größerer Wellenlänge in den angedeuteten Fällen nicht etwa von der Größenordnung, wie sie durch optische Sensibilisierung mit F a r b s t o f f e n erreicht werden kann, auch hat sie keinen

---

[1]) L ü p p o - C r a m e r, Phot. Korr. 1912, S. 76; dort frühere Literatur. Über eine durch c h e m i s c h e Sensibilisierung hervorgerufene andere Art von „Orthochromasie ohne Farbstoffe“ vgl. L ü p p o - C r a m e r, Phot. Ind. 1915, Nr. 40, dieses Buch S. 323.

praktischen Wert als Sensibilisierungsmethode [1]). Sie ist aber insofern doch nicht ohne Interesse für die Praxis, weil Platten gesteigerter Rotempfindlichkeit auch eine besonders sorgfältige Behandlung bei der Dunkelkammerbeleuchtung verlangen. Fälle einer derartigen abnormen Rotempfindlichkeit ungefärbter Platten sind in der Literatur mehrfach angegeben worden [2]). Auch Frankenburger zitiert a. a. O. derartige Angaben. Natürlich ist es in der Praxis nicht gerade angenehm, wenn eine Plattensorte ungewöhnlich hohe Empfindlichkeit gegen das Dunkelkammerlicht aufweist, ohne daß diese im Verhältnis zu ihrer Gesamtempfindlichkeit steht. Ich erinnere mich in diesem Zusammenhange auch einer Gepflogenheit des verstorbenen Hauptmanns E. Himly, der in den neunziger Jahren als Prüfungskommissionsmitglied eines angesehenen photographischen Vereins auch für mich einmal Platten prüfte. Himly führte in seinen gutachtlichen Äußerungen eine besondere Rubrik, in der er registrierte, ob und in ungefähr welchem Grade die betreffende Plattensorte gegen rotes Licht besonders empfindlich sei.

Eine Verschiedenheit in der spektralen Empfindlichkeit des nicht absichtlich sensibilisierten Bromsilbers ist also nichts Ungewöhnliches und es ist nunmehr auch recht gut verständlich, daß die in der Fabrikation doch sehr verschieden behandelten Emulsionen in dieser Beziehung auch sehr stark voneinander abweichen.

Möglicherweise spielt auch die von Capstaff und Bullock [3]) beobachtete „panchromatische Empfindlichkeit ohne Farbstoffe", die durch ein Bisulfitbad mit nachfolgender Alkalibehandlung oder sehr langem Waschen (30 Stunden!) erreicht wurde, in dieses Gebiet hinein. Es ist in solchen Fällen, die so außerordentlich von der Vorgeschichte des verwendeten Plattenmaterials abhängen, nicht überraschend, wenn ein anderer Autor derartige Versuche an anderen Fabrikaten nicht bestätigt findet und daher nicht immer berechtigt, dann ohne weiteres Versuchsfehler anzunehmen, wie dies Steigmann [4]) in einer Nachprüfung der Arbeit von Capstaff und Bullock getan hat.

Die „Entwicklung mit Ammoniak. (Lüppo-Cramer 1912.)

Von E. Englisch [5]) wurde zuerst die Beobachtung gemacht, daß Bromsilberkollodiumemulsionen durch Ammoniak „entwickelt" werden können, „wenn man das Sichtbarmachen des latenten Bildes als Entwicklung bezeichnen will. Ammoniak 0,910 löst nämlich

1) Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß die Sensibilisierung mit Pinacyanol, mehr aber noch mit Erythrosin, durch die beschriebene Alkalivorbehandlung beträchtlich erhöht wurde, was aber mit der an sich durch das Alkali gesteigerten spektralen Empfindlichkeit des Bromsilbers vielleicht direkt nichts zu tun hat. Die Wirkung von Ammoniak-Vorbädern oder des Zusatzes von Ammoniak zur Sensibilisierungslösung ist ja allgemein bekannt und wohl auf andere Ursachen zurückzuführen. Vgl. Lüppo-Cramer, „Über optische Sensibilisierung", Phot. Ind. 1916, Nr. 6 und 8.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, S. 73.

3) Capstaff und Bullock, Abr. Scient. Publ. Res. Labor. Eastman Kodak Co., Vol. IV (1919—1920), S. 156.

4) A. Steigmann, Phot. Ind. 1923, Nr. 35/36.

5) Zeitschr. f. wiss. Phot. 2. 416 (1905).

die belichteten Teile langsamer als die unbelichteten, und es bleibt ein deutliches Bild in Bromsilber stehen."

Das auch von J. M. Eder[1]) bestätigte Phänomen wurde vom Verfasser[2]) auch auf Trockenplatten erhalten. Alle Autoren geben an, daß sich die belichteten Teile schwerer lösen als die unbelichteten; nur E. Englisch erwähnt, daß er auch eine Umkehrung der Lösungsgeschwindigkeit beobachtet habe, allerdings bei Kollodiumplatten, die er nach der Belichtung zuerst in konzentrierter Salpetersäure nachgebadet hatte. Der Autor sagt hierüber: „Wurde das Ammoniak in der Mitte der Platte aufgegossen, so wurde dort normalerweise das unbelichtete Bromsilber schneller gelöst; am Rande der Platte aber wurde das belichtete schneller entfernt." E. Englisch läßt es unentschieden, „ob das seinen Grund in der Säurewirkung oder der verschiedenen Konzentration des Ammoniaks hat."

Wie ich schon a. a. O. mitteilte, studiert man die „Entwicklung mit Ammoniak" bei Trockenplatten am besten, indem man die Platte in eine stehende Glasküvette mit konzentriertem Ammoniak (0,910) eintaucht und die Vorgänge in der Durchsicht beobachtet. Als ich später diese Versuche zwecks einer anderen Feststellung wiederholte, kam ich zu der Einsicht, daß die Entwicklung des latenten Bildes durch Ammoniak bisher offenbar nicht richtig gedeutet worden ist und daß es sich hier um außerordentlich interessante dispersoidchemische Vorgänge handelt.

Belichtet man Trockenplatten mittlerer Korngröße (Diapositivplatte) unter Chapman-Jones-Skalen etwa 30 Sekunden bei Tageslicht, so zwar, daß die ersten 1—2 Skalenreihen bereits ein bei orangegelbem Lichte schwach direkt sichtbares Bild zeigen, und taucht die Platte alsdann in konzentriertes Ammoniak, so sieht man nach 15—20 Sekunden, daß die ersten 3—4 Skalenreihen erheblich durchsichtiger werden als die Umgebung. Spült man rasch ab, so läßt sich das Bild dauernd erhalten. Beläßt man die Platte noch etwas länger in der Lösung, so kehren sich die ersten Felder wieder um, derart, daß sie weniger transparent erscheinen. Man kann hier durch rechtzeitiges Abspülen ein Stadium fixieren, das ein teilweise umgekehrtes Bild ergibt, wie Abb. 41 veranschaulicht. Bei noch längerer Einwirkung (1—2 Minuten)

1) J. M. Eder, Photochemie (Halle 1906), 294.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme (Halle 1907), 83.

tritt dann das von allen genannten Autoren als normal beschriebene Phänomen auf, daß sich die belichteten Stellen durchweg dunkler auf dem helleren Grund abheben, wie dies Abb. 42 zeigt. Die Originale der beiden Abbildungen wurden allerdings nicht in der beschriebenen Weise, sondern durch dampfförmiges Ammoniak erzielt und die gute photographische Reproduzierbarkeit der Bilder (Duplikat-„Negative" auf dem Wege über das Diapositiv) wurde dadurch erreicht, daß die Originalplatten durch Baden in Schwefelnatriumlösung geschwärzt wurden[1]).

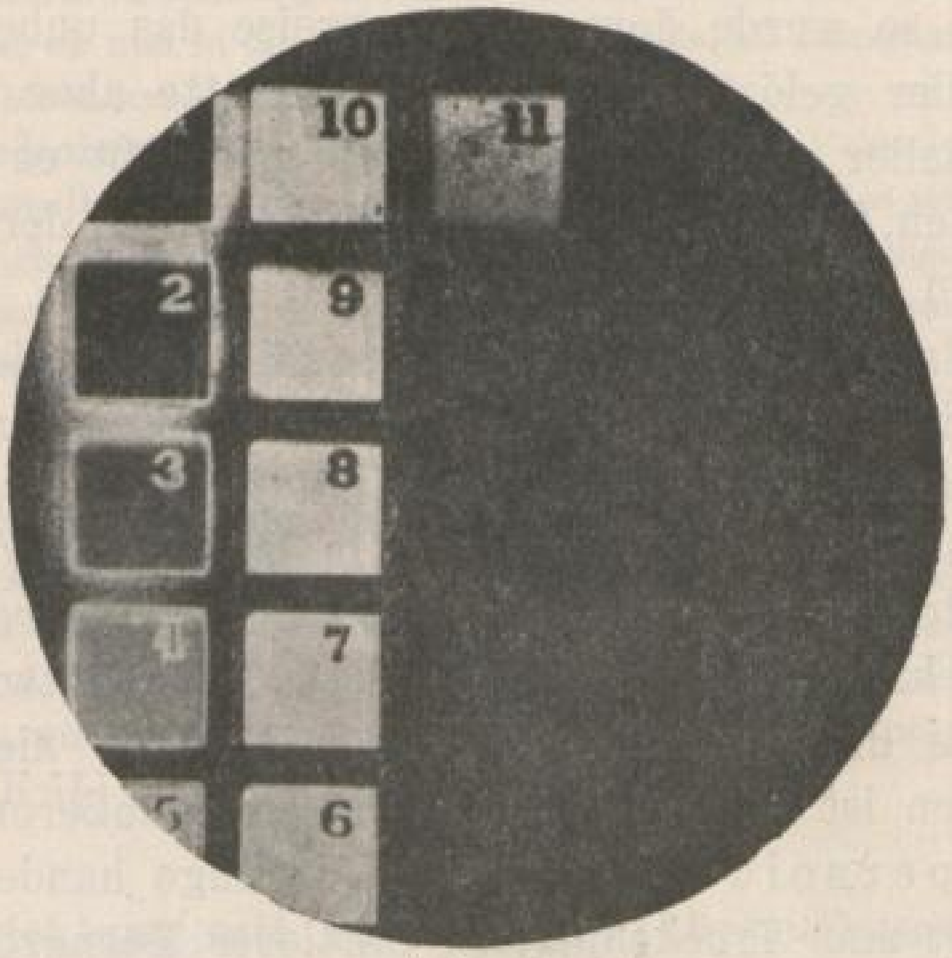


Abb 41.

„Entwicklung" mit Ammoniak.

Schon während der Entstehung des Bildes beobachtet man deutlich, daß bei diesen Vorgängen starke Dispersitätsveränderungen des Bromsilbers eintreten, wie man sie als „Reifungen" bezeichnet. Das Korn der Diapositivplatte, das durchschnittlich nicht größer als einige wenige μ ist, wird während der Entwicklung mit Ammoniak so grob, daß man es schon makroskopisch erkennen kann, und in Abb. 42 sind auch die groben Partikel in den unbelichteten Stellen der Platte deutlich zu sehen. Die Dispersitätsänderungen sieht man auch besanders deutlich nach dem Trocknen

1) Die Bilder sind in bezug auf die Dichtigkeiten untereinander nicht vergleichbar, da bei der Reproduktion nur für eine gute Wiedergabe der einzelnen Skalen für sich Sorge getragen wurde.

der Platte, wo die belichteten (hellen) Stellen im Stadium der zweiten Reihe in Abb. 41 im reflektierten Lichte weniger glänzend erscheinen als die unbelichteten. Im Stadium der Umkehrung, wie es die erste Skalenreihe der Abb. 41 zeigt, ist der Glanz dagegen wieder (relativ gegen die Umgebung) stärker.

Bei den beschriebenen Versuchen mit Ammoniaklösung war es nun wahrscheinlich, daß während des „Entwicklungs"-Vorganges ein Teil des Bromsilbers in die Lösung übergetreten und damit aus der Schicht entfernt worden war. Hierdurch müßten Komplikationen entstehen, die eine Deutung der Vorgänge erschweren würden. Es

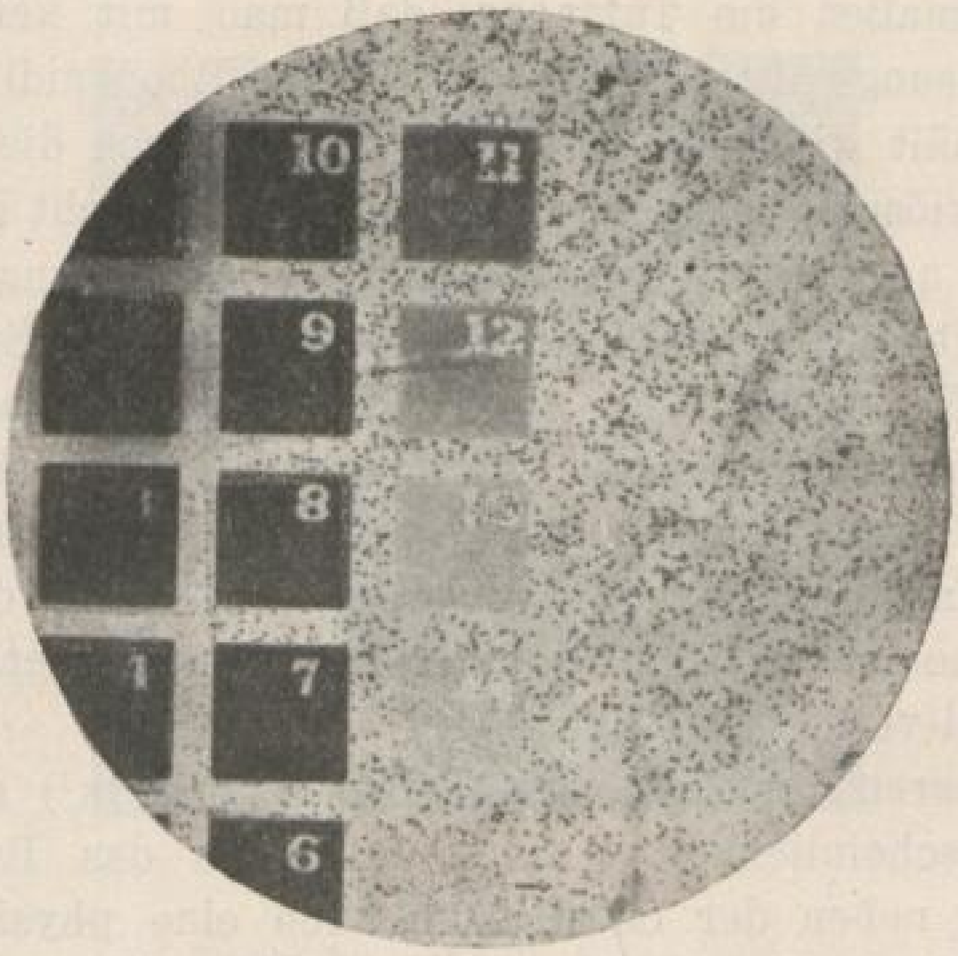


Abb. 42.
„Entwicklung" mit Ammoniak.

wurde deshalb dazu übergegangen, in der bei meinen Untersuchungen über die Ostwald-Reifung des Bromsilbers[1]) eingeschlagenen Weise die Entwicklung des Lichtbildes durch Ammoniak-Dampf vorzunehmen. Die belichteten Platten wurden auf Petri-Schalen gelegt, die fast bis zum Rande mit Ammoniak (0,910) gefüllt waren. Die Veränderungen gehen hier viel langsamer vor sich als bei der Anwendung von Ammoniaklösung und lassen sich daher bequemer beobachten. Es zeigte sich auch hier nun stets, daß die belichteten Felder zuerst heller, durchsichtiger wurden als die unbe-

1) Koll.-Zeitschr. 9. 241 (1911). Phot. Rundschau 1911, 176, 289. Dieses Buch S. 5.

lichteten Plattenteile und daß sich nach längerer Zeit das Bild umkehrt. Auf diese Weise entstanden die Originale der beigegebenen Abbildungen (Abb. 41 nach 2, Abb. 42 nach 16 Stunden). Die Skala der Abb. 41 zeigt im reflektierten Lichte bis 20° Jones, wie überhaupt bei all diesen Versuchen die Feinheiten vor allem auch in der Aufsicht zu beobachten sind.

Da bei diesen Versuchen stets zuerst eine raschere Löslichkeit der belichteten Bildteile beobachtet wurde, so kann man mit der Erklärung, daß das Photobromid schwerer löslich sei als das Bromsilber, natürlich nicht weiterkommen. Gegen jene einfache und verallgemeinerte Erklärung der Entwicklung spricht schon einigermaßen die Tatsache, daß man mit keinem anderen Bromsilber-Lösungsmittel (Thiosulfat, Sulfit, Rhodanid) ein ähnliches Phänomen erhält wie mit Ammoniak, ja daß auch die Entwicklung mit Ammoniaklösung völlig versagt, wenn dieses nicht in genügender Konzentration angewendet wird. Schon die Verdünnung von 3 Teilen Ammoniak mit nur einem Teil Wasser ließ keine Spur von Entwicklung des Bildes mehr zu. Auch wurden weder in anderen Bromsilber-Lösungsmitteln noch in verdünnterem Ammoniak Reifungserscheinungen beobachtet, so daß auch dieser Umstand einen Zusammenhang zwischen der Entwicklung des Bildes durch konzentriertes Ammoniak und den offensichtlichen Dispersitätsveränderungen hierbei vermuten ließ.

Aus früheren Untersuchungen des Verfassers[1]) geht nun mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß auch das Bromsilber der Trockenplatte neben der chemischen auch eine physikalische Veränderung erleidet, die allerdings erst sekundär entstanden sein kann, wie oben S. 240 ausgeführt wurde. Diese durch das Licht erfolgende Erhöhung des „inneren“ Dispersitätsgrades des Bromsilbers scheint mir nun eine Erklärung für die Entwicklung des latenten Bildes durch Ammoniak liefern zu können. Die beschriebenen Vorgänge zeigen, daß zuerst die belichteten Stellen durch das Ammoniak vergröbert werden. Infolge der Zerstäubung haben eben die belichteten Bromsilberteilchen in ihrer Gesamtheit eine größere Löslichkeit im Ammoniak gewonnen, so daß hier momentan eine rasche Ostwald-Reifung einsetzt. Mit dieser Reifung zu schon recht großen Komplexen ist bereits eine starke Verringerung der Lichtabsorption verbunden; die belichteten Stellen erscheinen

1) Koll.-Zeitschr. 6. 7 (1910); daselbst weitere Literatur. Dieses Buch S. 231 u. f.

also transparenter als die Umgebung. Wenn in den belichteten Stellen nun auch die Ostwald-Reifung eher einsetzt als in den unbelichteten, so werden im weiteren Verlaufe der Ammoniakwirkung doch die unbelichteten Stellen viel weiter vergröbert als die belichteten, wahrscheinlich weil die ursprünglich durch das Licht zerstäubten Bildteile von Anfang an eine viel größere Anzahl von Kristallisationszentren ausbilden und mit zunehmender Anzahl der Teilchen die erreichbare Größe derselben abnehmen muß. Das Mikrophotogramm in Abb. 43 zeigt sehr deutlich, daß in dem fortgeschritteneren Stadium der Reifung, wie es Abb. 42 als Kontaktabdruck in natürlicher Größe darstellte, die unbelichteten Stellen

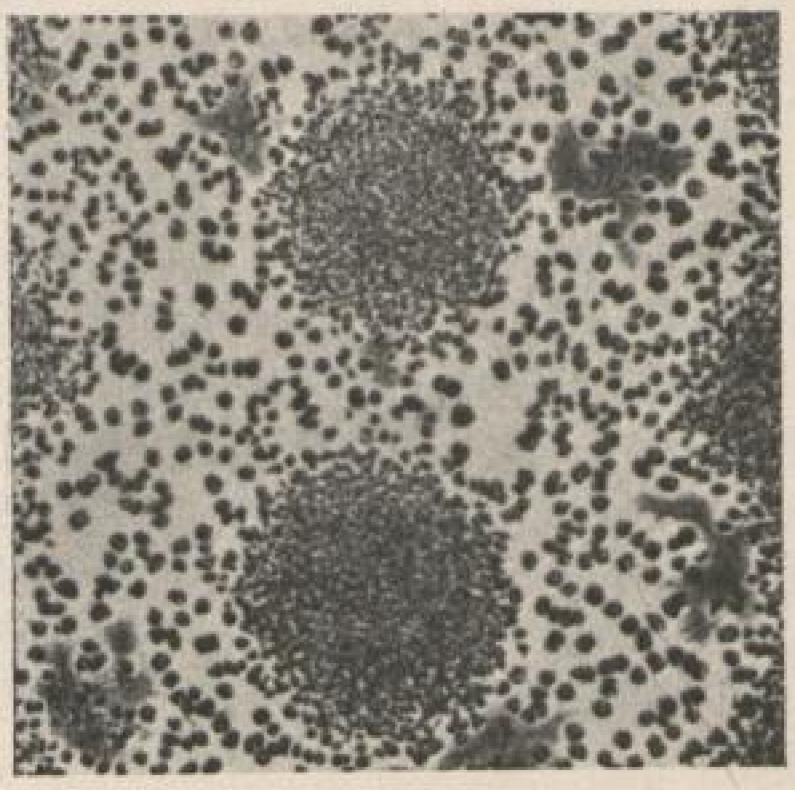


Abb. 43.
„Entwicklung" mit Ammoniak.

(die Umrisse der Zahl 8 der Skala) ein viel gröberes Korn besitzen als die belichteten. Auch der anfängliche Zustand, wie ihn Abb. 41 darstellt, läßt sich mikroskopisch deutlich als übereinstimmend mit der geäußerten Annahme erkennen.

Mit dieser Erklärung der Vorgänge bei der Entwicklung mit Ammoniak wird die Annahme besonders differenzierter Lösungsvorgänge, die auf das Verhalten des Photobromides in mehr chemischer Beziehung zurückzuführen wären, entbehrlich. Da bei der Behandlung der Schichten mit Ammoniakdampf ja auch sicherlich kein Bromsilber aus dem Bereich der Platte herausgelangen, weggelöst werden kann, so müßte doch auch jede chemische Deutung der Erscheinungen auf eine Erklärung jener Dipersitätsverände-

rungen hinauslaufen. Denn es ist ja einleuchtend, daß auf jedem Flächenstück, etwa einem Quadratzentimeter, der Plattenschicht gleichviel Bromsilber vorhanden ist und daß die verschiedene Lichtdurchlässigkeit, wie sie sich in den drei Figuren repräsentiert, allein durch die verschiedene Zerteilung des Bromsilbers zustande kommt. Ein weiter unten mitzuteilender Versuch gibt noch eine weitere Bestätigung dafür, daß die chemische Veränderung des Bromsilbers durch das Licht bei der Ammoniakentwicklung wenigstens nicht die einzige Rolle spielen kann .

Die Veränderungen der Korngröße mit ihren Folgen bei der Ammoniak-„Entwicklung“ des latenten Bildes erinnern lebhaft an die von C. Schultz-Sellack[1]) entdeckten Zerstäubungserscheinungen beim Jodsilber[2]). Allerdings erhält Schultz-Sellack seine verschiedenen dispersen Jodsilberteilchen direkt durch die zerstäubende Wirkung des Lichtes, während bei den oben beschriebenen Versuchen die Lichtzerstäubung nur indirekt die Veranlassung zu den differenzierten Reifungserscheinungen wird.

Schultz-Sellack stellte auch schon fest, daß man auch durch verschiedenartige Ausfällung des Jodsilbers, ja auch durch eine teilweise Lösung desselben durch Silbernitrat, Veränderungen der Korngröße in ganz analoger Weise erhalten kann wie bei der photomechanischen Zerteilung. Er erwähnt auch[3]), daß die „mechanischen“ Jodsilberbilder je nach den Umständen Positive oder Negative sein können.

Schultz-Sellacks Beobachtungen wenden sich zu einem großen Teil den Farbenerscheinungen zu, die bei der Jodsilberzerstäubung im Lichte auftreten. Er bezeichnet diese Farben als Beugungsfarben, doch hat später O. Wiener[4]) gezeigt, daß es sich hier nicht um Beugungsfarben handelt, sondern daß wahrscheinlich die Farben „durch Interferenz des durch die abgetrennten Jodsilberteilchen und des unmittelbar daneben durch die Zwischenräume dringenden Lichtes entstehen.“ O. Wiener bezeichnet jene Farben als Zerteilungsfarben.

Auch bei den oben beschriebenen Reifungserscheinungen des Bromsilbers durch Ammoniak sind die Zerteilungsfarben zu beobachten. Allerdings bei allseitiger Beleuchtung im allgemeinen nicht,

1) Poggend. Ann. d. Physik 143. 439 (1871).
2) Vgl. die Untersuchungen des Verf. hierüber Koll.-Zeitschr. 7. 42 (1910).
3) a. a. O., S. 444.
4) Eders Jahrb 1896, S. 70.

sondern es ist bei diesen Präparaten noch viel mehr als bei den nach Schultz-Sellack erhaltenen Jodsilberzerteilungsfarben nötig, die Platten „aus einem dunklen Zimmer gegen eine kleine Lichtöffnung zu beobachten“. Besonders Blau und Blaugrün, aber auch gelbe Nuancen zeigen sich dann in den verschieden belichteten und gereiften Feldern, während das unveränderte Bromsilber unter diesen Umständen ein dunkles Rubinrot durchläßt. Eine ähnliche Abhängigkeit des durchgelassenen Lichtes, die mit zunehmender Korngröße der Bromsilberemulsion von orange und rot nach violett und blau übergeht, ist lange bekannt, doch betont Eder[1]), daß diese Farbenübergänge sehr verschieden sind bei Emulsionen, die nach verschiedenen Methoden hergestellt sind, daß aber im allgemeinen bei ein und derselben Emulsion die Schichten bei fortgesetztem Digerieren immer mehr blauviolettes, graublaues und grünblaues Licht durchlassen, während ungereifte Schichten gelbrot bis blutrot durchscheinend sind. Es steht dies im Einklang mit dem auch beim kolloiden Silber und anderen Dispersionen beobachteten Zusammenhang zwischen Farbe und Dispersitätsgrad[2]).

Aus den zitierten Untersuchungen von Schultz-Sellack sowie vom Verfasser über den Antagonismus zwischen der mechanischen und der chemischen Veränderung der Silberhaloide durch das Licht ergibt sich, daß man besonders beim Jodsilber die chemische Veränderung durch Halogenzufuhr bei der Belichtung hintanhalten kann, wodurch die physikalische Veränderung unterstützt wird. Es ist nun von besonderer Bedeutung für die Gültigkeit der Zerstäubungstheorie bei der Bromsilbergelatine, daß man auch hier den chemischen „Teil“ des latenten Bildes vollständig zerstören kann, ohne daß die Reaktionen des Zerstäubungsbildes dadurch aufgehoben werden.

Es wurden latente Lichtbilder der gekennzeichneten Art durch einige Minuten langes Baden in Bromwasser völlig zerstört, wofür als Kontrolle bei jeder Versuchsserie eine Platte nach primärem Fixieren entwickelt wurde, da nur diese Probe einen sicheren Entscheid darüber liefern kann, ob die Zerstörung des latenten Bildes auch nicht etwa nur an der Kornoberfläche erfolgte[3]). Nach dem

1) Dieses Handb. Bd. III, 5. Aufl. Halle 1903, S. 65.

2) Wo. Ostwald, „Über Farbe und Dispersitätsgrad kolloider Lösungen“. Kolloidchem. Beihefte Bd. II (1911). S. 409.

3) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme, 112 u. f. Auch der Versuch von E. Englisch a. a. O., daß die Entwicklung des Bildes durch Ammoniak auch

Brombade wurden die Platten zunächst eine halbe Stunde lang gewaschen und dann mit einer zweiprozentigen Natriumbisulfit-Lösung nachbehandelt, worauf sie wieder eine Stunde lang gewaschen wurden. Zur Kontrolle auf die Entwickelbarkeit nach primärem Fixieren wurden die Platten in sulfithaltigem Thiosulfat fixiert und mit Silbersulfit + Hydrochinon entwickelt[1]). Es zeigte sich hierbei, daß durch die Brombehandlung tatsächlich jeder entwickelbare Keim zerstört wurde. Wurden die mit Brom behandelten Platten indessen unter Bisulfit- oder Silbernitratlösung dem Tageslichte ausgesetzt, so erschien das Bild wieder und konnte in der früher angegebenen Weise durch ein Chromsäurebad geklärt werden[2]).

Die Entwickelbarkeit des Bildes durch Licht ist nach früher[3]) von mir gelieferten Ausführungen auf den höheren Dispersitätsgrad der belichteten Schichtstellen zurückzuführen; der vorliegende Versuch ist aber deshalb von ganz besonderer Bedeutung, weil er den Beweis liefert, daß die spezifische Reaktion des Zerstäubungsbildes auch dann nicht versagt, wenn das chemische Bild völlig zerstört ist[4]).

Es erschien nun für die Deutung der im vorstehenden beschriebenen, durch die anfängliche Lichtwirkung modifizierten Reifungserscheinungen des Bromsilbers von ganz besonderem Interesse, festzustellen, ob auch die „Entwicklung" mit Ammoniak noch gelingen würde, nachdem das latente chemische Bild durch Brom zerstört worden war.

Dies ist nun in der Tat der Fall. Die mit Brom behandelten und gründlich gewaschenen Platten wurden teils mit Bisulfit, teils

---

nach der Behandlung des latenten Eindruckes mit konzentrierter Salpetersäure gelang, ist in dieser Beziehung von Interesse. Doch wird bei dieser Behandlung das latente Bild immer nur teilweise zerstört.

1) Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911, 570.

2) Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie (Halle 1909), 37. Phot. Rundschau 1909, 245.

3) Koll.-Zeitschrift 6, 7 (1910).

4) Wider Erwarten versagte dieser Versuch beim latenten Röntgenstrahlenbilde, doch ließ sich auf folgende Weise auch hier das Zerstäubungsbild nach der Zerstörung des chemischen nachweisen Wurde die Platte zuerst mit X-Strahlen bestrahlt, dann 1—2 Minuten lang dem diffusen Tageslichte ausgesetzt und darauf der Brombehandlung unterworfen, so ließ sich unter Silbernitratlösung sowie unter Bisulfit das durch die Röntgenbestrahlung differenzierte Bild deutlich zum Vorschein bringen.

mit Silbernitratlösung[1]) behandelt, um so weit wie möglich das adsorbiert bleibende überschüssige Brom zu entfernen. Die Platten wurden dann zunächst getrocknet und alsdann der Wirkung des Ammoniaks ausgesetzt. Es erschienen beim Eintauchen in konzentrierte Ammoniaklösung deutliche Bilder. Auch über Ammoniakdampf erschienen die Skalen sehr deutlich, wenn hierbei auch keineswegs auch nur annähernd so große Bildkontraste auftraten wie auf den nicht bromierten Schichten. Diese Unterschiede möchte ich indessen durchaus nicht ohne weiteres auf Rechnung der Zerstörung des chemischen Bildes schieben, sondern die relativ schwache Ausbildung der differenzierten Reifungserscheinungen auf den mit Brom behandelten Platten hat offensichtlich wenigstens ihre hauptsächlichste Ursache in der starken Diffusionsbehinderung infolge der Gelatinegerbung durch das Brom. Man beobachtet dies besonders deutlich bei der Einwirkung des dampfförmigen Ammoniaks auf die mit Brom behandelten Platten. Nach etwa einer halben Stunde sieht man in der Aufsicht sowohl wie in der Durchsicht das Bild sehr deutlich, nach längerer Einwirkung wird das Bild aber wieder schwächer und verschwindet ganz unter einer dünnen, trocken abreibbaren Schicht von Bromsilber, das offenbar aus der Gelatine herausgewandert ist[2]). Nach dem Abreiben dieses Bromsilberstaubes trat das Reifungsbild wieder deutlich hervor.

Es wurde oben gezeigt, daß unter anderm auch die „Entwicklung" des latenten Bildes mit Ammoniak als eine spezifische Reaktion des physikalisch veränderten „Anteils" des latenten Bildes aufzufassen ist. Daß die chemische Veränderung des Bromsilbers durch das Licht für jene Reaktion nicht ausschlaggebend sein kann, bewies besonders überzeugend die Tatsache, daß man das chemische Bild durch Bromwasser zerstören kann, ohne

---

1) Diese mit Silberlösung nachbehandelten, aber dann auch wieder gewaschenen und getrockneten Platten ließen das Bild auch beim bloßen Belichten im Tageslichte wieder zum Vorschein kommen.

2) Diese Herauswanderung des Bromsilbers aus der Gelatine und die damit verbundene Formung der Gelatine beschrieb ich schon früher (Koll.-Zeitschr. **9**, 241 (1911). R. Ed. Liesegang machte mich bei der Besichtigung meiner Präparate zur vorliegenden Arbeit darauf aufmerksam, daß diese Herauswanderung des intermediär gelösten Bromsilbers, die auch bei den in den Abbildungen 41—43 dargestellten Platten deutlich zu beobachten ist, von großer Bedeutung für die Reifungserscheinungen bei der Ammoniak-Entwicklung selbst ist.

daß die Entwicklungsfähigkeit durch Ammoniak dadurch aufgehoben wird.

Nun hatte sich bei jener Isolierung des Zerstäubungsbildes doch eine Komplikation ergeben, die weitere Untersuchungen als wünschenswert erscheinen ließ. Durch die Behandlung der Platten mit Bromwasser waren die Schichten so stark gegerbt worden, daß die zum Auftreten der differenzierten Reifungserscheinungen notwendige Diffusion des intermediär gelösten Bromsilbers stark beeinträchtigt wurde. Die Entwicklung mit Ammoniak hatte anscheinend aus diesem Grunde auf den mit Brom behandelten Schichten niemals zu so ausgeprägten Zerstäubungsbildern geführt, daß eine direkte photographische Reproduktion sich ausführen ließ.

Ich fand nun, daß die Gerbung der Gelatine durch Bromwasser verhindert wird, wenn man der Bromlösung Säuren zufügt. Zur Zerstörung des latenten chemischen Bildes wurden 10 ccm gesättigtes Bromwasser mit 100 ccm zweiprozentiger Zitronensäurelösung verdünnt und hierin die reichlich belichteten Diapositivplatten 5 Minuten lang gebadet, gründlich gewaschen und unter Anwendung von Alkohol getrocknet. Bei der Behandlung mit Ammoniakdampf erschienen dann durchschnittlich bereits nach $^1/_2$ Stunde Bilder, die sich langsam nach Durchlaufen der früher beschriebenen Stadien zu genügender Intensität ausbildeten und zum Zwecke der Reproduktion wieder mit Schwefelnatrium geschwärzt wurden.

Abb. 44 stellt ein Duplikatnegativ dieser Art dar. In den unbelichteten Teilen der Schicht war nach Ablauf von ca. 15 Stunden das Bromsilber zum größten Teil aus der Gelatine herausgewandert, so daß es mit dem Finger abreibbar war. In Abb. 44 stellt der schräge Streifen rechts eine solche abgeriebene Stelle dar, die erkennen läßt, daß hier die sternförmigen bis zur makroskopisch sichtbaren Größe herangewachsenen Bromsilberkristalle sich zum größten Teil außerhalb der Gelatineschicht befinden. In den belichteten Bildteilen befindet sich dagegen das Bromsilber ausschließlich innerhalb der Gelatineschicht, vermutlich weil hier die Ostwald-Reifung der durch die zerstäubende Wirkung des Lichtes gebildeten kleinen Bromsilberteilchen zu größeren Komplexen rascher erfolgte als die Diffusion der ammoniakalischen Bromsilberlösung aus der Gelatine heraus.

Ich betonte bereits, daß man sich zum Nachweise der völligen Zerstörung des chemischen Anteils des Bildes, d. h. der latenten Silberkeime, nicht mit der Feststellung begnügen darf, daß eine

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

gewöhnliche Entwicklung ausbleibt, daß vielmehr ausschließlich die sachgemäße Entwicklung nach primärem Fixieren einen sicheren Entscheid darüber liefern kann, daß alles Silberkeimmaterial zerstört ist. Nun zeigte sich bei sorgfältiger Nachprüfung der Kontrollplatten zu den oben beschriebenen Ammoniakentwicklungsversuchen, daß nach der Behandlung der Bilder mit der oben angegebenen Bromierungsmischung in den am stärksten belichteten Feldern der Skala manchmal nach sehr langer Entwicklung [1]) noch Spuren des chemischen Bildes nachweisbar waren [2]). Wurde andererseits die Konzentration des Broms auf das Doppelte erhöht, so wurden zwar auch jene Reste des chemischen Bildes völlig zerstört, doch litt

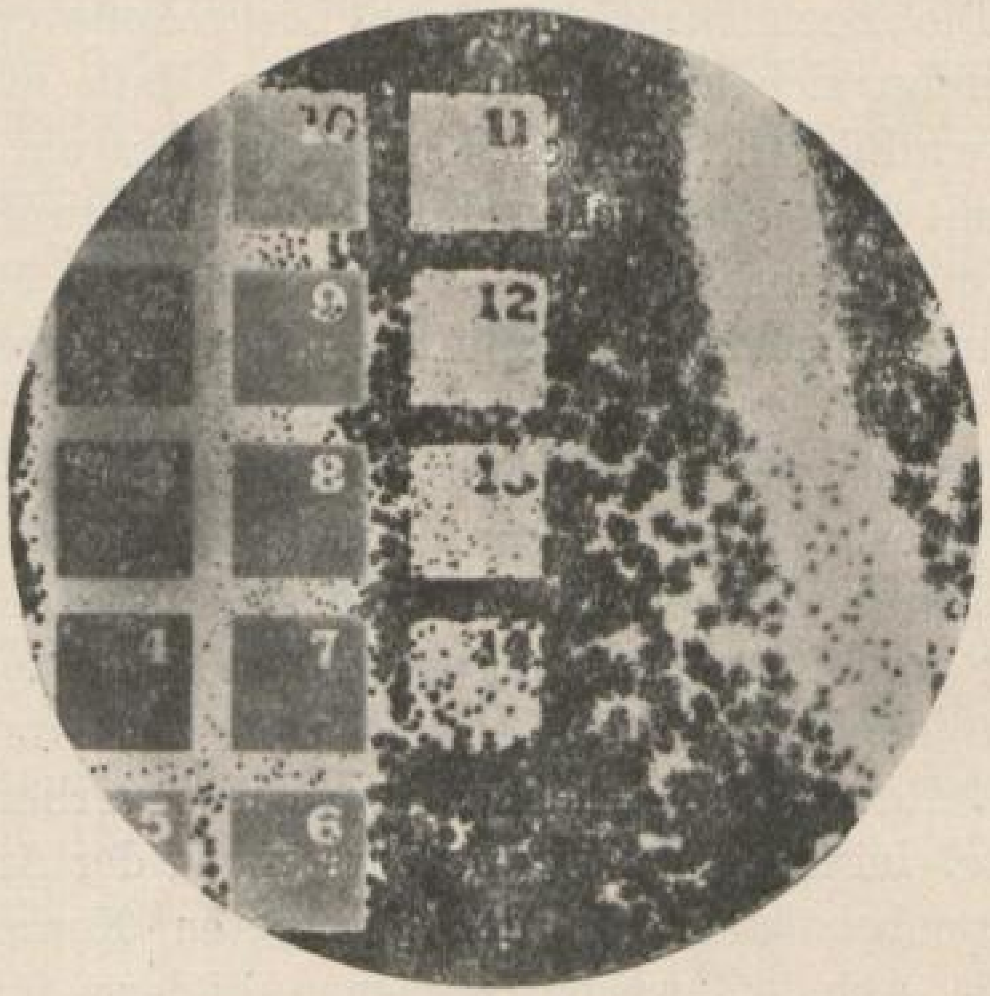


Abb. 44.
„Entwicklung" mit Ammoniak nach der Behandlung des latenten Bildes mit Bromwasser.

darunter auch wieder beträchtlich die Entwicklung mit Ammoniak. Allerdings erschienen über Ammoniakdampf alle drei Skalenreihen, wie sie Abbildung 44 wiedergibt, doch ließ sich die Differenzierung nie so weit treiben, daß eine gute photographische Reproduktion möglich war. Die Gesamtheit der Er-

1) Eine Stunde in der Silbersulfit-Hydrochinonlösung, die relativ rasch wirkt

2) In vielen Fällen ergaben sich hier ausschließlich „umgekehrte" Bilder, d. h. einige der ersten Felder kamen heller als der unbelichtete Grund heraus, ohne daß etwa gleichzeitig auch „normale" Bilder entstanden.

scheinungen bei diesen Versuchen erweckte den Eindruck, daß bei zu langer Einwirkung oder zu großer Konzentration des Broms die Adsorption des Broms durch das Bromsilber [1]), möglicherweise aber auch eine Dispersitätsveränderung des Bromsilbers durch das Brom [2]) die Löslichkeitsverhältnisse des Bromsilbers in Ammoniak ungünstig beeinflußt [3]).

Trotzdem sich also bei sehr weitgehender Brombehandlung das durch Ammoniakentwicklung entstehende Bild von dem nicht mit Brom behandelten deutlich unterscheidet, so läßt sich hieraus doch kein Argument gegen meine Auffassung herleiten, daß die Entwicklung mit Ammoniak ausschließlich eine Reaktion des Zerstäubungsbildes ist. Die Beeinträchtigung der Löslichkeitsverhältnisse des Bromsilbers zeigt sich nämlich in demselben Maße auf den nicht belichteten Bildteilen, wo es sich ja gar nicht um eine Reaktion des Broms mit dem chemischen Teile des latenten Bildes handeln kann. Daß die Adsorption des Broms durch das Bromsilber die Löslichkeit in Ammoniak beeinflußt, wurde überdies noch durch besondere Versuche festgestellt. Es wurden Lippmann-Platten einerseits in zitronensaurer Bromlösung, andererseits zur Kontrolle nur in zweiprozentiger Zitronensäurelösung 5 Minuten lang gebadet, eine Stunde lang gewaschen und in trockenem Zustande beide Platten dem Dampfe von Ammoniak ausgesetzt. Es zeigte sich hierbei deutlich, daß die Reifung des kolloiden Bromsilbers auf der mit Brom behandelten Platte erheblich langsamer verlief als auf der Kontrollplatte. Im übrigen zeigt die Entstehung der Ammoniakbilder nach der Brombehandlung in der geringeren Konzentration, wie sie zu den in Abb. 42 wiedergegebenen Bildern führte, deutlich genug, daß die Ammoniakentwicklung unmöglich von den hier allerdings meist noch nachweisbaren Silberspuren in den ersten paar Bildfeldern abhängen kann. Die nicht mit Brom behandelte Kontrollplatte ergab nämlich in derselben Zeit fast genau dasselbe Ammoniakentwicklungsbild wie Abb. 42, während die Unterschiede

1) Vgl. Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photogr. (Dresden 1908), 104.

2) Lüppo-Cramer und R. Ed. Liesegang, Koll.-Zeitschr. **9**, 292 (1911).

3) Es liegt unter diesen Umständen nahe, dem Ammoniak selbst passende Silberlösungsmittel zuzufügen. Hierzu eignen sich ganz gut Persulfat und Ferrizyankalium, in deren Gegenwart auch das Bild sehr gut durch Ammoniak zum Vorschein gebracht wird. Doch kann man hier kaum den Einwand entkräften, die Lösung des Silbers könne langsamer als die des Bromsilbers erfolgen.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

der chemischen Bilder ganz enorm sind. Da nämlich die Schichten für die Ammoniakentwicklung einer erheblichen Überexposition bedürfen, so geben die nicht mit Brom behandelten Platten auch nach primärer Fixierung die ganze Jones-Skala in kurzer Entwicklungszeit mit kräftiger Deckung wieder, lange bevor noch auf den bromierten Platten überhaupt die schwachen Bildreste sichtbar werden.

Schon aus den zuerst mitgeteilten Beobachtungen ging deutlich hervor, daß die Entwicklung mit Ammoniak nicht durch die Annahme einer schwereren Löslichkeit des Photobromides erklärt werden kann. Dies zeigt nun auch ganz besonders überzeugend synthetisch hergestellte Photobromidgelatine [1]). Diese rosarot gefärbten Platten liefern, wie a. a. O. beschrieben wurde, bei der gewöhnlichen Entwicklung stets ein umgekehrtes Bild. Wurden die belichteten Photobromidplatten dem Ammoniakdampf ausgesetzt, so verhielten sie sich fast genau so wie die zur Kontrolle ebenso behandelte Diapositivplatte: Die belichteten Stellen werden zunächst transparenter als die Umgebung, später kehrt sich, wie auf S. 256 beschrieben und illustriert, das Bild um und es treten dieselben Dispersitätsveränderungen auf. Besonders zeigen auch die unbelichteten Stellen der Photobromidplatte durch den sogar etwas schnelleren Verlauf ihrer Reifung gegenüber der der Diapositivplatten, daß von einer schwereren Löslichkeit des Photobromides in Ammoniak nicht die Rede sein kann. Man sieht also auch hier, daß die Silberkeime nicht die Ursache der Ammoniakentwicklung sein können [2]).

Die Richtigkeit meiner Theorie der Ammoniak-Entwicklung ist später von A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard in ihrem schönen Werke: „The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions" [3]) bestritten worden, weil die genannten Autoren eine Reihe von experimentellen Tatsachen fanden, die sie glaubten nicht mit meiner Erklärung in Einklang bringen zu können.

Trivelli und Sheppard nehmen an, daß die Umkristallisation des Bromsilbers durch die bei der Belichtung entstandenen Silberkeime beschleu-

---

1) Vgl. Phot. Korr. 1909, 397, 415, 526. Lüppo-Cramer, Das latente Bild (Halle 1911), 25 u. f.

2) Auch mit Chromsäure (vor der Belichtung) kornoberflächlich entsilberte gewöhnliche Trockenplatten verhielten sich bei der Ammoniakentwicklung genau so wie die nicht entsilberten Parallelplatten, während bei gewöhnlicher Entwicklung hier „Empfindlichkeits"-Unterschiede von 1 zu ungefähr 50 zu konstatieren sind.

3) Eastmann Kodak Co., Rochester N. Y, 1923.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

nigt werde und führen zur Stütze dieser eigentlich bereits von mir widerlegten Annahme in der Hauptsache zwei neue Versuche an. Sie belichteten eine Platte in normaler Weise, d. h. so kurz, daß sie der Ammoniakentwicklung, die eine erheblich längere Exposition voraussetzt als die gewöhnliche Hervorrufung durch Reduktion, noch nicht zugänglich ist. Diese kurz belichtete Platte entwickeln sie mit einem gewöhnlichen Entwickler schwach an, waschen und trocknen. Alsdann erhielten sie auf dieser Platte über Ammoniakdampf ein gut ausgeprägtes Reifungsbild. Dieser Versuch zeigt nach Sheppard und Trivelli, „daß die Silberkeime, die durch die Entwicklung gebildet wurden, auch als Keime für die Ammoniakrekristallisation dienen konnten“.

Ich habe diesen neuen interessanten Versuch der amerikanischen Forscher wiederholt und durchaus bestätigt gefunden. Aber ich halte die Schlußfolgerung für nicht zwingend. Denn durch die kornoberflächliche Reduktion zu dem bekanntlich sehr hochdispersen Negativsilber ist der Rest des ursprünglich kristallinischen Bromsilberkornes zweifellos doch auch in seiner Struktur, d. h. seiner chemischen Angriffsfläche verändert worden, und ich glaube, daß allein dadurch sich auch die erhöhte Löslichkeit erklären läßt. Auch Trivelli und Sheppard sind anscheinend einer ähnlichen Auffassung nicht unzugänglich, denn sie argumentieren in einem anderen Zusammenhange ähnlich wie ich. Sie weisen nämlich auf die Hauptstütze meiner Theorie hin, die darin besteht, daß man das latente Bild durch Brom zerstören kann, ohne daß die Möglichkeit der Ammoniakentwicklung dadurch aufgehoben wird. Sie bestätigen diesen meinen Versuch[1]), argumentieren dann aber folgendermaßen: „Dieses Resultat ist in keiner Weise eine notwendige Folgerung der Desintegrationstheorie. Wenn auch die Bromierung das photochemische Zersetzungsprodukt rehalogenisiert, so ist doch das auf diese Weise gebildete Halogenid nicht physikalisch homogen mit den ursprünglichen Körnern, sondern es kann als verändertes Material selbst Keime für die Ammoniakumkristallisation liefern.“

Die Forscher drücken damit doch auch aus, daß ihrer Ansicht nach eine chemische Differenzierung des Bromsilbermaterials für die Ammoniakentwicklung nicht erforderlich ist, sondern daß rein physikalische Inhomogenitäten hierfür ausreichen. Das gleiche Recht darf ich aber wohl für meine Deutung des oben erwähnten Versuches von Trivelli und Sheppard beanspruchen. Auch bin ich der Ansicht, daß man mit derselben Berechtigung, mit der man das wiederbromierte Bild als „nicht physikalisch homogen“ oder als „verändertes Material“ bezeichnet, dies doch auch von dem ursprünglichen Silberkeime einschließenden Bromsilber sagen kann.

Als weiteres Argument zur Stütze ihrer Anschauung, daß kolloides Metall die Umkristallisation des Bromsilbers katalytisch beschleunige, führen Trivelli und Sheppard folgenden Versuch an. Sie behandeln eine Platte stellenweise mit Goldchloridlösung, lassen dann trocknen, waschen und abermals trocknen.

---

1) Unter Umständen, die ich trotz vielfacher Versuche bisher noch nicht ganz aufklären konnte, versagt manchmal die Entwicklung der Bilder nach der Behandlung mit Brom über Ammoniak dampf. In solchen Fällen konnte ich aber das Bild immer sehr gut zum Vorschein bringen, wenn ich die Platte direkt mit der Ammoniak lösung behandelte.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Sie erhalten auf diese Weise einen leichten Belag von kolloidem Golde und beim darauffolgenden Räuchern über Ammoniak an den goldhaltigen Stellen der Schicht die beschleunigte Umkristallisation des Bromsilbers. Nun haben Trivelli und Sheppard schon selbst (a. a. O. S. 22) bemerkt, daß zur Beschleunigung der Umkristallisation des Bromsilbers aus Ammoniak alle möglichen Momente Anlaß geben können. Ich erinnere hier daran, daß man auch durch scherenden Druck die „Entwicklung" mit Ammoniak einleiten kann[1]). Man kann also aus dem beschriebenen Versuche nicht ohne weiteres folgern, daß das Verhalten des metallischen Goldes einen Analogiebeweis gerade für die Wirkung des Silbers darstelle. Denn wenn man eine Platte in ganz gleicher Weise z. B. mit einprozentiger Kupfervitriollösung behandelt, so erfolgt die Umkristallisation an diesen Punkten der Platte ebenso rasch wie nach der Behandlung mit Goldchlorid. Für die Annahme einer besonders starken Wirksamkeit kolloider Metalle als „Katalysatoren" bei der Umkristallisation des Bromsilbers besteht also auch nach den neuen Versuchen von Trivelli und Sheppard kein Anlaß. Bei dem Versuche mit Goldchlorid können ganz andere Momente wirksam sein als gerade das endlich entstandene kolloide Metall, z. B. die starke Gerbung der Gelatine durch Goldchlorid, Komplexsalzbildung usw. In der Tat erhielt ich keine Spur von Beschleunigung der Bromsilberkristallisation, keinerlei Änderung des Entwicklungsvorganges mit Ammoniak, wenn ich der Emulsion vor dem Gießen kolloides Gold oder Silber bis zur starken Färbung der Schichten zufügte. Vielleicht könnte man hiergegen allerdings geltend machen, daß das in kolloider Form zugefügte Metall nicht innig genug mit dem Bromsilber in Berührung komme. Aber ich habe bereits oben Versuche beschrieben, wonach auch synthetisch hergestellte Photobromidschichten sich gegenüber der Ammoniakentwicklung genau so verhalten wie Bromsilber gleicher Korngröße. Gerade auch dieser Versuch, den Trivelli und Sheppard übersehen zu haben scheinen, gab mir eine wertvolle Stütze für meine Auffassung, daß das bei der Belichtung entstandene Silber nicht die Ursache der Ammoniakentwicklung sein kann und ich glaube auch nach den Einwänden von Sheppard und Trivelli keinen Anlaß zu haben, meine ursprüngliche Annahme fallen zu lassen.

Schließlich möchte ich nicht unterlassen, auch darauf hinzuweisen, daß man vor allem auch nicht die Analogie der Ammoniakentwicklung zur Jodsilberzerstäubung[2]) außer acht lassen darf, bei der es sich doch gewiß nicht um eine Mitwirkung der Silberkeime handeln kann, weil sie einen Überschuß von Jod zur Voraussetzung hat.

Auf diese Ausführungen des Verfassers in der Koll-Zeitschr. Bd. 35 (1924), S. 172 haben Trivelli und Sheppard (ebenda Bd. 36 (1925), Nr. 4 nochmals geantwortet. Um auch dem Standpunkte dieser Forscher gerecht zu werden, gebe ich im folgenden die Abhandlung von Trivelli und Sheppard wörtlich wieder.

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, 136. Dieses Buch S. 274.

2) Lüppo-Cramer, Das latente Bild (Halle 1911); Phot. Rundschau 1914, 117. Dieses Buch S. 240.

Über die „Ammoniakentwicklung“ von Bromsilbernegativen[1]).

Von A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard (Rochester).

In der Koll.-Zeitschr. 35, 172 (1924) äußert sich Lüppo-Cramer zu unserer Kritik[2]) über diesen Gegenstand und verteidigt seine „Zerstäubungstheorie“. Wir können die dargelegten Ansichten nicht als abgeschlossen betrachten; die Zerstäubungstheorie erscheint uns weder notwendig noch zweckmäßig.

Lüppo-Cramer bestätigte unseren Versuch, bei dem die Belichtung unter die für die Ammoniakentwicklung erforderliche Zeit herabgesetzt wird; es bildet sich nur ein latentes Bild, dann wird in der gewöhnlichen Weise mit einem Silber reduzierenden Entwickler, aber nur sehr schwach entwickelt. (Verdünnter Entwickler, kurze Zeit.) Nach unserer Meinung findet keine Zerstäubung statt, sondern es werden Keime für die Umkristallisation gebildet. Lüppo-Cramer erwidert jedoch:

„Aber ich halte die Schlußfolgerung nicht für zwingend. Denn durch die kornoberflächliche Reduktion zu dem bekanntlich sehr hochdispersen Negativsilber ist der Rest des ursprünglich kristallinischen Bromsilberkornes zweifellos doch auch in seiner Struktur, d. h. seiner chemischen Angriffsfläche verändert worden, und ich glaube, daß allein dadurch sich auch die erhöhte Löslichkeit erklären läßt.“ Dazu müssen wir zunächst bemerken, daß die zuletzt erwähnte „gesteigerte Löslichkeit“ in dem strittigen Falle nicht gezeigt wurde, sondern nur eine Umkristallisation von Bromsilber aus ammoniakalischer Lösung. Ferner zeigten sorgfältige mikrophotographische Untersuchungen anentwickelter Bromsilberkristalle (Sichtbarmachung der Entwicklungszentren) keine Zerstäubung. Nun ist, wie wir bereits ausführten, die sogenannte Ammoniakentwicklung nur bei Belichtung bis zur sichtbaren Bildbildung möglich. Aber selbst die Belichtung eines einzelnen Kristalles unter dem Mikroskop kann bis zu einer beträchtlichen photochemischen Zersetzung ausgedehnt werden, ohne daß eine mechanische Zerstäubung sichtbar wird. Lüppo-Cramer mag natürlich behaupten, daß eine Veränderung der Kristallstruktur genügt, um seine Hypothese zu rechtfertigen; aber selbst das erscheint nicht als erwiesen, denn es existiert kein unabhängiges

---

1) Deutsch von Johannes Albrecht (Leipzig).

2) The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions. Monograph No. 1 on Theory of Photography 1923 (Van Nostrand & Eastman Kodak Company).

Beweismaterial, daß dadurch eine größere Löslichkeit in Ammoniak hervorgerufen wird.

Was die Erörterungen über die Brombehandlung nach der Belichtung, die Goldchloridbehandlung ohne Belichtung und über das ähnliche, jetzt von Lüppo-Cramer berichtete Verhalten des Kupfersulfates anbetrifft, so scheinen sie nach uns unter dieselbe Kategorie zu fallen. Alle diese Wirkungen zeigen, daß erstens durch örtliche Veränderungen oder Ablagerung in der Gelatine-Silberhalogengrenzfläche Keime für die Umkristallisation des Silberbromids aus ammoniakalischer Lösung entstehen können, und daß zweitens eine mechanische Zerkleinerung der Körner nicht notwendig ist. Das von Lüppo-Cramer angeführte Verhalten des Kupfersulfates scheint wenn irgend etwas gegen seine eigene Sache zu sprechen. Es ist schwer einzusehen, wie diese Behandlung die Bromsilberkristalle zerkleinert haben soll[1]), während doch durch die Hydrolyse in Gegenwart von Gelatine neue Kristallisationszentren haben entstehen können. Das von Lüppo-Cramer berichtete Verhalten des Photohaloids scheint der Ansicht nicht zu widersprechen, daß wesentlich für die „Ammoniakentwicklung“ die Hervorbringung neuer, örtlich differenzierter Kristallisationszentren ist. Die Photohaloidemulsion war vermutlich in bezug auf Silber und Silberhalogen homogen und würde sich somit wie eine Bromsilberemulsion verhalten.

In Ermangelung direkter Beweise ist die Analogie von der Jodsilberzerstäubung nicht zwingend. Um es zusammenzufassen: Die Theorie der mechanischen Zerstäubung erscheint noch immer weder notwendig noch erschöpfend. Verlängerte Belichtung und die sich daraus ergebende photochemische Zersetzung führen zweifellos zu einer Zerspaltung des Silberhalogenkristalles, jedoch Ammoniakentwicklung kann dann und immer dort hervorgerufen werden, wo eine die Übersättigung bestimmende (herabsetzende) örtliche Differenzierung zustande kommt und dieses und nicht die gesteigerte Löslichkeit erscheint uns dabei als wesentlicher Faktor.“

Es wurde oben S. 259 schon die Nebenbeobachtung mitgeteilt, daß durch Bromwasser zerstörte latente Bilder auch durch Licht wieder „entwickelt“ werden können, wenn sie sich unter Sensibilisatoren, wie Silbernitrat oder Bisulfit, befinden. Zu meiner eigenen großen Überraschung fand ich nun neuerdings, daß auch ohne

1) Das habe ich doch auch gar nicht gesagt! Anm. von L.-C.

irgendwelche Vorbehandlung derartige durch Brom zerstörte Lichtbilder wieder in erheblicher Kraft zum Vorschein kommen, wenn man sie einfach ins Tageslicht legt.

Auch hierbei geben anscheinend nur Diapositivplatten aus reinem Bromsilber gute Resultate, wie es ja bei allen verwandten Versuchen der Fall zu sein scheint, weil offenbar in den hochempfindlichen Schichten die außerordentliche Verschiedenheit der Kornstruktur die Verhältnisse kompliziert. Die feinkörnigen Bromsilberplatten wurden wieder unter den Skalen durchschnittlich 30 Sekunden bei diffusem Tageslicht belichtet, so daß in den ersten Feldern schon eine schwache direkt sichtbare Schwärzung vorhanden war. Sie wurden dann wieder wie oben mit Bromwasser behandelt, gründlich gewaschen und getrocknet. Legt man sie dann ins Tageslicht neben einer nicht mit Brom behandelten Kontrollplatte, so laufen zwar die letzteren in ihrer ganzen Fläche rascher an als die bromierten Schichten, sie ergeben aber keinerlei Bild Die bromierten Platten, die infolge des unauswaschbar adsorbierten Broms einen leichten gelblichen Ton zeigen, laufen in ihren vorher unbelichteten Teilen sehr viel langsamer an, es entsteht aber bald das ursprüngliche Bild bis zu 4 Skalenreihen des Jones-Testers ganz deutlich, und es wird auch bei sehr langer, bis zu mehreren Tagen dauernder Bestrahlung im Tageslichte nicht etwa durch den „Schleier" verwischt, sondern läßt sich dann sogar noch durch Fixierung dauernd erhalten

Bei diesen Versuchen wurde natürlich stets wieder je eine Kontrollplatte nach gleicher Brombehandlung sowohl chemisch wie physikalisch nach dem primären Fixieren unter den bekannten Vorsichtsmaßregeln entwickelt, um auf Spuren von Keimen zu fahnden, die aber auf diese Weise nicht wieder gefunden werden konnten.

Das durch Licht entwickelbare latente Bild kann also auch bei dieser Versuchsanordnung nicht auf irgendwelche Silberkeime zurückgeführt werden, sondern muß seine Entstehung ausschließlich den durch die Belichtung und die daran sich anschließende Keimzerstörung, d. h. Bromsilberneubildung geschaffenen Veränderungen verdanken. Man kann sich ja sehr wohl vorstellen, daß an diesen veränderten Stellen der Schicht das Bromsilber nicht mehr seine ursprüngliche geschlossene Kristallstruktur besitzt, sondern in ähnlicher Weise verändert worden ist wie bei einer Keimbloßlegung durch Jodsalz. Auch nach der Behandlung mit Jodidlösung sind reine Bromsilberschichten empfindlicher[1]), d. h. sie bilden leichter Keime, weil anscheinend die Durchsetzung des Bromsilberkristalls mit einem Fremdkörper wie Jodsilber zu einer vergrößerten inneren Oberfläche führt, an der das Halogen relativ leichter entweichen kann.

Ammoniak-„Entwicklung" des Röntgenstrahlenbildes.

Würde die offensichtliche Eigenart des Röntgenstrahlenbildes darauf beruhen, daß die Zersplitterung des Bromsilbers hier sehr viel intensiver erfolgt als durch Licht, so sollte man annehmen, daß auch die nach der oben entwickelten Anschauung auf der Dispersitätserhöhung beruhende „Entwicklung" mit Ammoniak beim Röntgenstrahlenbilde leichter und durchgreifender stattfinde, vor

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, S. 460, dieses Buch S. 547.

allem relativ kürzere Expositionen erfordere als beim gewöhnlichen Lichtbilde.

Dies ist nun aber keineswegs der Fall. Auch erheblich über die Normalexposition hinaus mit Röntgenstrahlen behandelte Platten ergaben mit Ammoniak kein deutliches Reifungsbild, sondern es ist, genau wie beim Lichtbilde auf Platten mittlerer Korngröße, eine außerordentlich starke Überexposition erforderlich, um ein direktes Reifungsbild mit Ammoniak zu erhalten[1]). Legt man aber die mit Röntgenstrahlen normal vorbestrahlte Platte darauf unter der Jonesskala etwa eine halbe Minute lang ins Tageslicht und setzt sie dann in der bekannten Weise den Ammoniakdämpfen aus, so entsteht

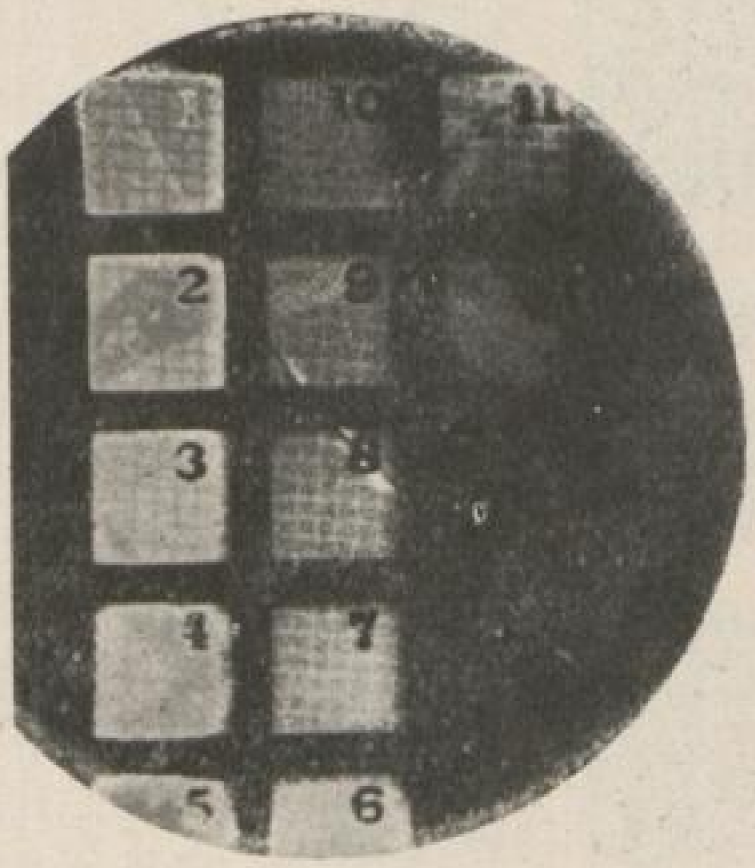


Abb. 45.
Entwicklung des Röntgenstrahlenbildes durch Ammoniakdampf nach vorheriger Belichtung.

ein deutliches Reifungsbild des Röntgenstrahleneindruckes. In der beigegebenen Abb. 45 ist ein solches als Duplikatnegativ dargestellt. Um in allen Feldern der Nachbelichtungsskala auch zugleich Röntgenstrahlen- und Lichtwirkung allein zu haben, wurde als Aufnahmeobjekt für die Röntgenbestrahlung ein Kupferdrahtnetz gewählt; außerdem findet man in einigen Feldern noch gleichzeitig die Wiedergabe von Teilen einer Kette. Es ist nicht uninteressant, daß

1) Bei sogenannten kornlosen Bromsilberschichten fallen diese Unterschiede in den Expositionszeiten gegenüber Licht fort. Leider sind diese Schichten gegenüber Röntgenstrahlen so wenig empfindlich, daß mir X-Strahlenaufnahmen mit ihnen nicht gelangen.

in den Feldern der ersten Skalenreihe der Draht des Netzes positiv, in der zweiten dagegen negativ erscheint. Das Lichtbild für sich allein findet sich mit Ausnahme von Feld 1 dagegen noch im ersten Stadium der Ammoniakentwicklung [1]).

Abb. 46 zeigt einen Teil des nach Röntgen- und Lichtbestrahlung gewonnenen Reifungsbildes einer anderen Platte im Endstadium nach 15 Stunden in vergrößertem Maßstabe. Die Wiedergabe des Drahtnetzes hell auf dunklerem Grunde um die Felder 2 und 3 herum ist natürlich nicht der Röntgenstrahlung allein, sondern

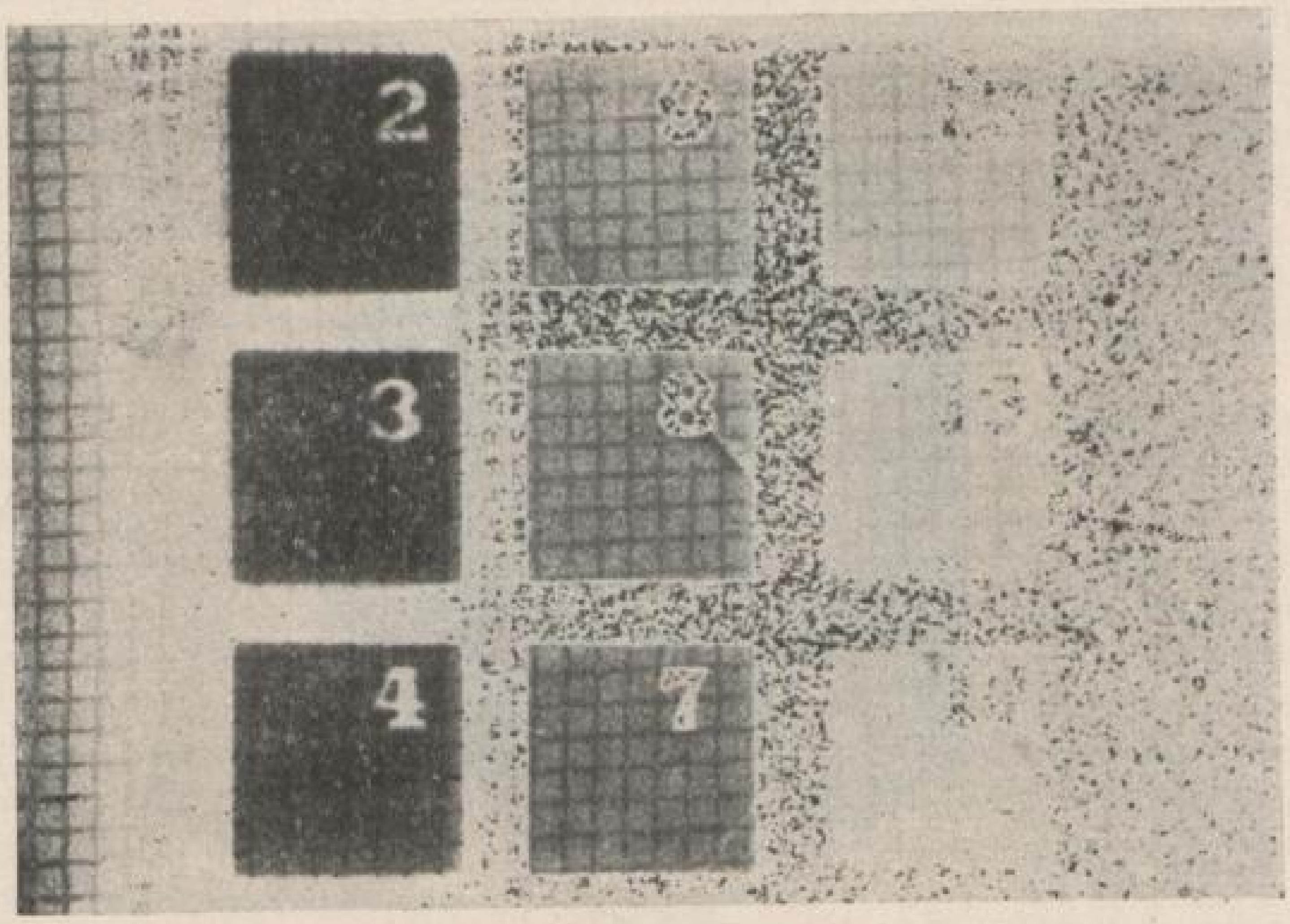


Abb. 46.
Entwicklung des Röntgenstrahlenbildes durch Ammoniakdampf nach vorheriger Belichtung.

der gleichzeitigen Wirkung des von der Glasseite der Platte an diesen Stellen reflektierten Lichtes zuzuschreiben.

Die im Verhältnis zu der starken Nachbelichtung geringe Menge an Röntgenstrahlenenergie hat also doch eine erhebliche Steigerung der Umkristallisations-Geschwindigkeit des Bromsilbers zur indirekten Folge.

Wenn man nun auch bei der Einwirkung der Röntgenstrahlen auf das Bromsilber eine direkte Zerstäubung nicht anerkennen will,

1) Vgl. Kolloid-Zeitschr. **10**, 295, 1912.

so kann man zu einem Verständnis der eigenartigen Wirkung dieser Energieart doch vielleicht auf folgende Weise gelangen.

Auch der Röntgenstrahl wirkt nicht grundsätzlich anders als das Licht auf das Bromsilber; die primäre Wirkung ist immer Halogenabspaltung und Silberkeimbildung. Aber die schon früher bekannten Tatsachen, wie auch das Verhalten des Röntgenbildes gegen die Ammoniakentwicklung lassen sich erklären, wenn man die bei der Eigenart der äußerst kurzwelligen und durchdringenden Röntgenstrahlen wohl erlaubte Hypothese aufstellt, daß der Röntgenstrahl im Bromsilber relativ zahlreichere, wenn dafür auch zunächst kleinere Zersetzungszentren bildet als der gewöhnliche Lichtstrahl. Die Gesamtmenge an Silber kann in beiden Fällen gleich sein, aber die topographische Verteilung im Korn eine verschiedene. Wird nun aber die mit Röntgenstrahlen behandelte Platte dem gewöhnlichen Lichte ausgesetzt, so wirken die zahlreichen ursprünglichen Keime wie in anderen früher beschriebenen Fällen[1]) beschleunigend auf die weitere photochemische Zersetzung des Bromsilbers an diesen Punkten. Es wird daher an den zuerst von den X-Strahlen veränderten Bildstellen eine raschere Bromabspaltung und daher auch eine durchgreifendere Zersplitterung des Kornes erfolgen als an den nur vom Lichte getroffenen Teilen der Schicht. Auch mit der von Trivelli und Sheppard versuchten Erklärung der Ammoniak-Entwicklung läßt sich diese Deutung mutatis mutandis in Einklang bringen.

Die vorgetragene Hypothese macht die Annahme einer primären Zerstäubung durch X-Strahlen ebenso entbehrlich wie bei der Lichtwirkung. In beiden Fällen führt erst die Halogenexplosion sekundär zur Änderung des Dispersitätsgrades. Anstatt der Hypothese von einer besonders starken direkten „mechanischen" Wirkung der Röntgenstrahlen auf das Bromsilber wird aber die Annahme nötig, daß die Röntgenstrahlen das erste Keimsilber in höher disperser Form abscheiden als der Lichtstrahl. Für die Berechtigung dieser Hypothese sprechen aber alle Tatsachen, die früher zur Annahme einer direkten Zerstäubung führten, vor allem auch die starke optische Sensibilisierung durch die X-Strahlen[2]), die auf kaum etwas anderem beruhen kann als darauf, daß das bei

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, 61.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, 339.

der Röntgenbestrahlung gebildete Silber einen höheren Dispersitätsgrad besitzt als das bei der gewöhnlichen Belichtung entstehende.

Entwicklung des latenten Druckbildes durch Ammoniak.

Nicht nur die durch strahlende Energie entstehenden latenten Bilder können durch Ammoniak „entwickelt" werden, sondern auch das latente, durch scherenden Druck entstehende Bild, der sogen. Druckschleier.

Abb. 47 stellt die Entwicklung eines latenten Druckbildes durch Ammoniakdampf (konzentr. NH_3) in natürlicher Größe als Duplikatnegativ dar. Abb. 48 gibt den Buchstaben k des Wortes

Abb. 47.
Druckbild, durch Ammoniak „entwickelt".

Druck vergrößert wieder. Zur besseren Reproduktion waren die aus Bromsilber bestehenden Bilder mit Schwefelnatriumlösung geschwärzt worden. Man sieht auch an diesen Bildern, daß die Ursache der verschiedenen Tranparenz nur in der topographischen Verteilung des Bromsilbers zu suchen ist, da die Menge des Ag Br auf jeder größeren Flächeneinheit ja dieselbe sein muß. An den von dem scherenden Druck (leichtes Beschreiben der Schicht mit einem rundgeschmolzenen Glasstabe) getroffenen Stellen hat das Bromsilber infolge seiner Zersplitterung in kleinere Aggregate eine größere Löslichkeit in Ammoniak erhalten, ist daher schneller gereift und konnte dann nicht mehr in erheblichem Grade in der Gelatine diffundieren.

Abb. 48.
Druckbild, durch Ammoniak „entwickelt“. Vergrößerung eines Teiles von Abb. 47.

Über die neuen Untersuchungen von Peter Wulff über den latenten Druckschleier s. unten S. 612.

Photographie eines Hauchbildes.

Seit den Anfängen der Daguerreotypie ist bekannt, daß das Bild auf Jodsilber nicht nur durch Quecksilberdampf, sondern auch durch Wasserdampf zum Vorschein gebracht werden kann (Eders Handb. II, 1898, S. 110[1]). Moser, der sich besonders erfolgreich mit derartigen sogenannten Hauchbildern beschäftigte, fand in dieser Tatsache eine besonders starke Stütze der physikalischen Theorie des latenten Bildes. Daß die Bildstellen der Daguerreotypie das Quecksilber tatsächlich in Form von Tröpfchen enthalten, zeigte Brongniart 1839, der die Tröpfchen mikroskopisch maß und einen durchschnittlichen Durchmesser von 0,08 mm feststellte[2]).

Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Zerstäubung des Jodsilbers durch das Licht (Phot. Rundschau 1914, S. 117, dieses Buch S. 242) fand ich, daß dießer Prozeß in zwei Phasen verläuft, die man auch voneinander getrennt halten kann. Belichtet man jodierte Silberspiegel bei Fernhaltung von überschüssigem Jod, so

1) Auch durch Kadmiumdampf läßt sich die Daguerreotypie entwickeln. (Kalähne und Federlin, Ber. d. deutsch. physikal. Ges. 16 (1914) S. 931).
2) J. M. Eder, Einl. in d. Negativverf. Halle 1895, S. 110.

tritt eine zunächst nur latente Veränderung ein. Legt man eine solche Platte alsdann bei Lichtausschluß über eine Schale mit Jod, so entwickelt sich im Verlaufe von mehreren Stunden ein Bild, indem der Joddampf als Lösungsmittel für das Jodsilber wirkt und so ein ähnliches Reifungsbild erzeugt, wie es bei der „Entwicklung“ von Bromsilbergelatine über Ammoniakdämpfen entsteht.

Das in der ersten Phase des beschriebenen Prozesses entstehende latente Bild auf Jodsilber gibt nun auch beim Anhauchen mit dem Wasserdampf des Atems ein deutliches Hauchbild, das allerdings fast momentan mit dem Verdunsten des Wassers wieder verschwindet. Nun läßt sich aber dieses latente Bild auch durch Joddampf als Hauchbild zum Vorschein bringen und ist als solches genügend lange beständig, um photographiert werden zu können. Man legt das latente Jodsilberbild auf eine Schale mit Jod, die auf

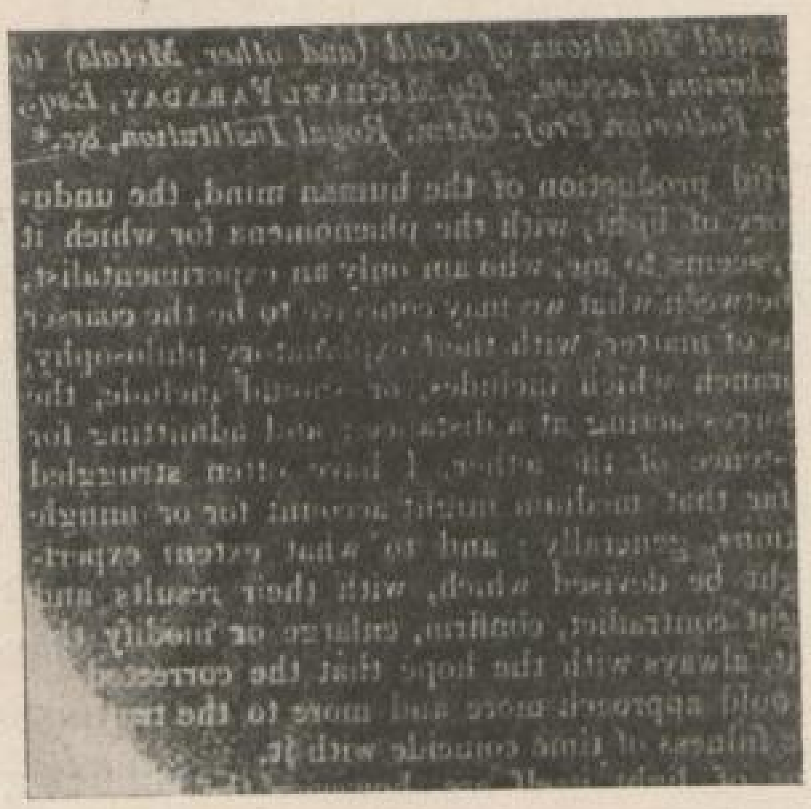


Abb. 49. Hauchbild durch Joddampf auf jodiertem Silberspiegel.

einem Wasserbade langsam erwärmt wird, so daß der Joddampf direkt sichtbar ist. Nach wenigen Minuten schlägt sich das Jod als dunkler Belag an den belichteten Stellen der Platte nieder. Man erhält so ein ziemlich kräftiges Hauchbild durch den Joddampf. Dieses besteht aus Jod in kristallinischer Form und hat mit den erwähnten Trübungsbildern des Jodsilbers selbst gar nichts zu tun, weil es nach kurzer Zeit freiwillig und beim Erwärmen der Platte sogar momentan wieder verschwindet, ohne noch das Jodsilber erheblich verändert zu haben.

Abb. 49 zeigt das aufs doppelte vergrößerte Hauchbild des Joddampfes auf Jodsilber. Da es sich bei diesem Jodhauchbilde

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

sicherlich nur um eine Kondensation des Joddampfes durch das physikalisch veränderte Jodsilber handeln kann, während bei den Daguerreotypen auch eine chemische Erklärung nicht von der Hand zu weisen ist[1]), so haben wir in dem vorliegenden Bilde wohl die erste Photographie eines wirklichen Hauchbildes. Abb. 50 zeigt eine Mikroaufnahme eines Teiles derselben Platte bei 60facher Vergrößerung. Man erkennt hier deutlich die Jodsilberkriställchen, die sich nur an den durch das Licht veränderten Stellen niedergeschlagen haben, während die von den Buchstaben der Schrift

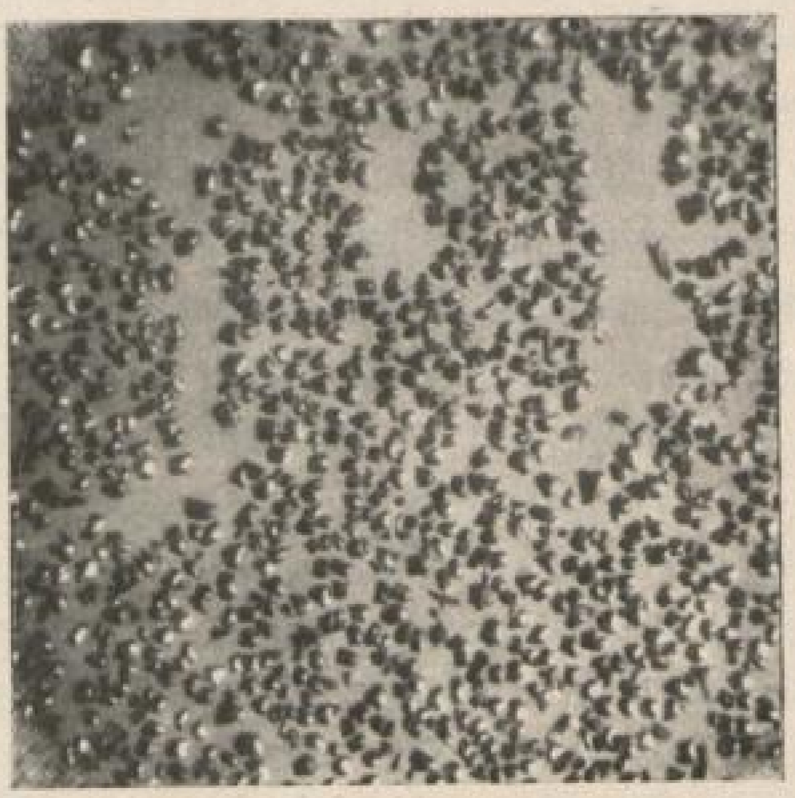


Abb. 50.
Hauchbild, durch Joddampf auf jodiertem Silberspiegel entwickelt, Vergrößerung eines Teiles der Abb. 49.

des Originalnegatives bedeckten Teile der Platte von Jod frei geblieben sind.

Hauchbilderphänomene, insbesondere auf Metallen, wurden in neuerer Zeit studiert von J. Waterhouse[2]) in einer Abhandlung: „Die Empfindlichkeit des Silbers und einiger anderer Metalle gegen das Licht“.

1) Übrigens ließen sich auch die mit Joddampf ganz in Jodsilber übergeführten Silberspiegel, von denen das überschüssige Jod durch Erhitzen entfernt wurde, nach der Belichtung durch Quecksilberdampf entwickeln, nicht aber mehr, wenn nach der Belichtung noch kurz über Jod geräuchert worden war. Es scheint also bei der Kondensation des Quecksilberdampfes unter diesen Verhältnissen auch das chemische Bild eine Rolle zu spielen.

2) Phot. Journ. XXIV (1900) Nr. 11, S. 309, ausführlich referiert in Archiv wiss. Phot. Bd. II (1911) S. 197.

Über Topographie des latenten Bildes und Keimkatalyse. (Lüppo-Cramer 1913).

Mit der Erkenntnis der rein qualitativen „chemischen“ Natur des latenten Bildes ist dieses Grundproblem der wissenschaftlichen Photographie keineswegs erschöpft, sondern es taucht sofort eine Anzahl neuer Fragen auf, die man auch zunächst teilweise als noch ungelöst bezeichnen muß. Unter diesen Fragen liegt zunächst die besonders nahe, bis zu welchem quantitativen Betrage eine chemische Veränderung des Halogensilbers bei der Belichtung eintreten mag, damit ein normales entwicklungsfähiges Bild zustande komme. Eine manchmal projektierte analytische Bestimmung der geringen Spuren von Silber, beziehungsweise Brom, wie sie bei normaler Belichtung entstehen, ist meines Erachtens wenig aussichtsvoll. Vor allem würde aber ein derartiger Nachweis, wenn er mit geschickter Versuchstechnik einmal gelingen sollte [1]), nicht viel besagen, wie sich aus dem weiteren Verlauf dieser Abhandlung ergeben wird.

1912 hat Wilder D. Bancroft [2]) einige Reflexionen über das Quantum der latenten, beziehungsweise solarisierten Bildsubstanz aufgestellt, denen ich wohl um so eher meine Bedenken gegenüberstellen darf, als Bancroft auf experimentellen Grundlagen fußt, die von mir stammen. Bancroft zitiert meine Feststellungen über die Entwicklungsphänomene auf synthetisch hergestellten Photobromiden, die aufsteigend Silberkeimmengen von 0.002 bis 0.1 % Ag bezogen auf das AgBr enthielten und meint, daß man hierin auch einen Maßstab für die bei der Belichtung des Bromsilbers entstehenden Silbermengen habe. Diese Übertragung scheint mir nicht zulässig zu sein. Denn wenn auch qualitativ die Reaktionen beim synthetischen Photobromid und beim belichteten Bromsilber gleich sind, so ist doch die Verteilung und sicherlich auch der Dispersitäts-

1) Derartige Versuche sind in neuerer Zeit angestellt worden von W. Ehlers und P. P. Koch (Zeitschr. f. Physik, 3 Bd (1920) S. 169) sowie von R. Schwarz und H. Stock (Ber. deutsch. Chem. Gesellschaft, 1921, S. 2111). H. Stock bespricht in einer Abhandlung neuesten Datums (Zeitschr. wiss. Photogr. Bd. XXIII (1925) 132) die Schwierigkeiten und Mängel derartiger quantitativer Bestimmungen. Es ist leider klar, daß die an bindemittelfreien Halogensilberschichten erhaltenen Befunde, selbst wenn sie einwandfrei richtig sein sollten, für das latente Lichtbild fast bedeutungslos sind.

2) VIII. Intern. Kongr. f. angew. Chemie, Original-Communic. Bd. XX, S. 51; Brit. Journ. of Phot. 1912, S. 881.

grad des Silbers in beiden Fällen wesentlich verschieden und damit fällt auch die Möglichkeit eines auch nur annähernden quantitativen Vergleiches fort. Wenn wirklich beim latenten Lichtbilde Silbermengen von der Größenordnung 0.002 bis 0.1 % bezogen auf das AgBr vorhanden wären, so wäre gewiß wohl eine quantitative Bestimmung möglich. Bei den synthetisch hergestellten Photohaloiden haben wir jedoch relativ viel mehr Silber im Verhältnis zum Bromsilber und das Silber ist durch das ganze Korn gleichmäßig kolloiddispers verteilt, während beim latenten Lichtbilde das Silber vorwiegend nur an der Kornoberfläche seinen Sitz hat. Nur dieses Silber ist aber bei der Entwicklung in erster Linie aktiv und daher als Substanz des latenten Bildes zu bezeichnen. Von dem Silber des synthetisch gewonnenen Photobromides kann also auch immer nur der an der Kornoberfläche befindliche, also ein geringer Bruchteil des ganzen, als bei der Entwicklung hauptsächlich wirksam angenommen werden. Die Übertragung der wenigstens annähernd quantitativen Ergebnisse meiner von Bancroft zitierten Befunde bei synthetischen Photobromiden auf die latente Lichtbildsubstanz ist also wohl nicht statthaft, wobei auch noch zu berücksichtigen ist, daß die Teilchengröße der durch das Licht gebildeten Keime sicherlich viel geringer ist als in den synthetischen Photohaloiden, die die schon relativ großen roten Silberteilchen enthalten[1]).

Über die Bedeutung der örtlichen Verteilung der Silberkeime im Bromsilberkorn für die Entwicklung geben die Reaktionen der Keimbloßlegung[2]) einigen Aufschluß, von denen besonders die Versuche über die außerordentlich feine Reaktion der Keimbloßlegung durch Jodide bedeutungsvoll sind. Hier hatte eine kurze Behandlung des latenten Bildes mit einer Jodkaliumlösung 1:1,000.000 noch eine starke Entwicklungsbeschleunigung durch Keimbloßlegung verursacht, obgleich eine derartig minimale oberflächliche Umwandlung des Bromsilberkornes in Jodsilber auf die gewöhnlichen Löslichkeitsverhältnisse noch keinerlei merklichen Einfluß ausübte. Man kann aus jenen Reaktionen mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß die Größe der Belichtungskeime im amikroskopischen Gebiete liegt.

Die Reaktionen der Keimbloßlegung zeigen ganz besonders instruktiv, in wie hohem Maße die örtliche Verteilung der Substanz

1) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr., Bd. VIII, S. 97.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912. S. 310, 355, 440, dieses Buch S. 200.

des latenten Bildes für die Entwicklung ausschlaggebend ist, und daß summarische quantitative Bestimmungen des gesamten Silbermaterials aus diesem Grunde nur einen sehr bedingten Wert haben können.

Jene Rücksichtnahme auf die örtliche Verteilung chemischer Verschiedenheiten wird noch sehr oft unterlassen, obwohl man leicht Beispiele dafür anführen kann, wie wenig Sinn unter Umständen eine Analyse in Bausch und Bogen hat. Die Bauschanalyse eines tierischen oder pflanzlichen Gewebes kann unter Umständen Neutralität anzeigen, in Wirklichkeit sind aber Säure und Alkali darin mosaikartig verteilt[1]). Die summarische Analyse eines Knochens kann für den Düngerfabrikanten ausreichen, aber für eine wissenschaftliche Untersuchung ganz falsche Vorstellungen erwecken, wenn nicht gleichzeitig angegeben wird, wie die einzelnen Bestandteile räumlich verteilt sind[2]). Wie wenig Sinn hätte wohl die Bauschanalyse eines Achats für die Erkenntnis seines Aufbaues, wie er durch die ausgezeichneten Arbeiten von R. Ed. Liesegang[3]) geklärt worden ist! Auch in den Diskussionen über die photographischen Phänomene wurde die Bedeutung der topographischen Verteilung oft in vielfacher Richtung unterschätzt. Der ganze Streit über die „Subhaloide" wäre unmöglich gewesen, wenn man jenen eigentlich doch selbstverständlichen Gesichtspunkt mehr beachtet hätte. Mit harten Worten wandte man gegen die Regressionstheorie der Solarisation ein, daß es thermodynamisch unmöglich sei, daß „in ein und demselben System" gleichzeitig Silber gebildet werde und verschwände, dachte aber nicht daran, daß man unter den obwaltenden Umständen gar nicht von „ein und demselben System" reden kann, und daß Silber und Silber sehr verschiedene Dinge im dispersoidchemischen Sinne sind. Sogar die Schwärzungsmessungen der Negative haben unter Umständen für die Erkenntnis der photographischen Vorgänge nur einen bedingten Wert, da sie ja nur ganz summarisch das Resultat zahlreicher neben-, über- und nacheinander erfolgender Vorgänge unabhängig von der örtlichen Verteilung und der dispersoidchemischen Verschiedenheit des lichtabsorbierenden Materials feststellen können. Man beachte unter diesem Gesichtspunkte einmal meine die verschiedene Transparenz der durch Ammoniakdampf gereiften Bromsilbergelatine darstellenden Mikrophotogramme, oben S. 254 bis 257 ff., wo auf jedem Quadratzentimeter gleich viel Bromsilber sein muß. Am deutlichsten dürfte aber wohl das oben erörterte Beispiel beim latenten Bilde die Bedeutung topographischer Momente für seine physikalisch-chemische Erkenntnis dartun. Eine quantitative Analyse müßte sich hier durchaus innerhalb des mikroskopischen Gebietes bewegen, wenn sie überhaupt einen Sinn haben soll!

Wenn also auch eine quantitative Verfolgung des direkten Vorganges bei der Belichtung der photographischen Schicht wenigstens vorläufig unmöglich erscheint, so liegen doch immerhin Betrachtungen über den Verlauf des Belichtungsprozesses nahe, vor allem

1) R. Ed. Liesegang, Journal für Psychologie und Neurologie, Bd. XVII, S. 1 (1910).

2) R. Ed. Liesegang, Beiträge zur klinischen Chirurgie, Bd. LXIX, S. 137 (1910).

3) Ztrbl. f. Mineralogie, Geol. u. Paläontol. 1911, S. 497.

nach der Richtung, in welcher Weise sich die Summe des Silberkeimmaterials nach Zahl und Größe der Ultramikronen verteilen mag. Man kann in dieser Beziehung nicht etwa indirekt aus Zahl und Größe der entwickelten Körner schließen, wie sie zuerst in besonders gründlicher Weise von K. Schaum und V. Bellach[1]) untersucht worden sind. Denn durch den Entwicklungsprozeß treten neue Komplikationen auf, die im allgemeinen jeden Rückschluß auf die ursprüngliche Keimverteilung unmöglich machen.

Relativ übersichtliche Verhältnisse in der gekennzeichneten Richtung bietet noch der Belichtungsprozeß in homogenen Lösungen. So bestrahlte The Svedberg[2]) Goldsalzlösungen mit ultraviolettem Lichte und reduzierte darauf mit Hydrazinhydrat. Er fand dann bei ultramikroskopischer Auszählung der Teilchen, daß diejenige Lösung, die nach einer voraufgegangenen Belichtung hergestellt war, immer viel kleinere Teilchen enthielt als die ohne Belichtung hergestellte. Svedberg bemerkt, daß diese seine Ergebnisse für den Photochemiker von Interesse sein müßten, weil sie die Existenz und Bedeutung von Amikronen in belichteten Metallsalzen beweisen und eine einfache Beziehung — nämlich direkte Proportionalität zwischen Belichtungszeit und Anzahl der gebildeten Keime — anzeigen. Auch ein verwandter Versuch des Verfassers über die Reduktion von Silbernitrat-Gelatinelösung[3]) gehört hierher. In ähnlicher Weise wie einer Silbernitratgelatinelösung fertig zugesetztes Silbersol wirkte hier eine mehr oder weniger weitgehende Belichtung. Belichtungen von 5 bis 10 Sekunden Tageslicht ließen hier schon einen erheblichen Einfluß auf die Farbe, also auch die Teilchengröße, beziehungsweise Teilchenzahl, des darauf durch Hydrochinon reduzierten Silbers erkennen. Nach einer Belichtung von einer Minute wurde schon ein rotes, nach zwei Minuten ein gelbbraunes Sol erhalten; kürzere Belichtungen modifizierten das ohne voraufgegangene Bestrahlung in dem Gemisch entstehende graublaue Sol nach Blau und Violett.

Natürlich liegen die Verhältnisse schon bei kolloiddispersen Suspensionen, noch mehr bei den gereiften Bromsilberschichten ganz erheblich komplizierter. Zunächst treten hier wieder die topo-

1) V. Bellach, Die Struktur der photographischen Negative, Marburg 1903.

2) Koll.-Zeitschr., Bd. VI, S. 238.

3) Gedenkboek van Bemmelen, 1910, S. 143; Koll.-Zeitschr., Bd. VII, S. 99; Phot. Korr. 1910, S. 337.

graphischen Verhältnisse ins Spiel. Da die Schichten erheblich Licht absorbieren, so erhalten die Halogensilberteilchen an der Oberfläche der Schicht zunächst schon mehr Licht als die in der Tiefe der Schicht. Noch viel größere Bedeutung hat der Umstand, daß die Halogensilberteilchen eine sehr verschiedene Größe haben und daß uns auch kein Mittel zu Gebote steht, Schichten mit vollkommen gleich großen Körnern herzustellen. Dies ist, wie Wilh. Ostwald[1]) hervorhebt, ein unterscheidendes Kriterium der dispersen Gebilde gegenüber den homogenen Systemen. Ostwald schreibt:

„Es kann somit nicht wundernehmen, daß es im allgemeinen nicht möglich ist, auch unter Festhaltung der äußeren Bedingungen, soweit dies tunlich ist, bei übereinstimmenden Operationen zwei disperse Gebilde von ganz übereinstimmenden Eigenschaften zu erzielen. Es fehlt diesen somit die Bestimmtheit der Eigenschaften, welche den eigentlichen Lösungen zukommt, und diese erweisen sich außerdem vom Alter und der sonstigen Vorgeschichte abhängig, was gleichfalls in den früher betrachteten Fällen ausgeschlossen war. Somit sind auch die Angaben, welche man über derartige Eigenschaften machen kann, vielfach unbestimmt und es ist erklärlich, daß verschiedene Beobachter recht verschiedene Ergebnisse mit ‚denselben' Stoffen erhalten."

Im Anschluß an ein von Ostwald a. a. O. zitiertes Wort Herschels kann man sagen, daß die photographischen Emulsionen noch viel weniger „Fabrikware der Natur" sind als die typischen, kolloiden, geschweige denn die iondispersen Lösungen.

Wenn wir nun den praktisch allerdings kaum realisierbaren Fall annehmen, daß jene Unterschiede in den einzelnen Körnern untereinander fortfallen, so ergibt sich bei der näheren Diskussion des Belichtungsvorganges zunächst wieder die Frage: In welcher Weise verteilt sich die chemische Wirkung der Lichtenergie innerhalb eines Kornes auf die Ausbildung nach Zahl und Größe der Ultramikronen? Aus den eingangs besprochenen Reaktionen geht hervor, daß innerhalb des Gebietes der sogenannten Normalexposition das Silber des latenten Bildes sich jedenfalls nur in amikroskopisch

1) Wilh. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., Leipzig 1909, S. 546.

2) S. dagegen die neuen Ergebnisse von The Svedberg, den Forschern des Kodak-Institutes u. a, wonach sich gut ausgeprägte „Belichtungs-Zentren" an der Kornoberfläche bilden. (S. 311).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

dünner Schicht um das Bromsilberkorn herum befindet[2]). Durch die topographische Verschiedenheit gegenüber der einfallenden Lichtenergie werden auch hier räumliche Unterschiede innerhalb des einzelnen Kornes geschaffen und es ist daher anzunehmen, daß schon allein aus diesem Grunde die einzelnen Silberamikronen wieder verschiedene Größe haben werden. Auch von diesen Differenzen müssen wir absehen und uns wieder die Unterfrage vorlegen: Bildet sich mit fortschreitender Belichtung eine größere Anzahl von Keimen oder vergrößern sich die zuerst gebildeten weiter? Zweifellos werden beide Vorgänge nebeneinander hergehen, doch bietet das Anwachsen der einzelnen Teilchen bei fortschreitender Belichtung ein besonderes Interesse. Meine Versuche mit Bromsilberschichten von relativ gleicher Korngröße, die nach einer Imprägnierung mit Silbernitrat bei fortschreitender Belichtung das Silber in seinen Farben von Gelb über Rot nach Violett und Blau geliefert hatten[1]), geben eine besonders überzeugende Illustrierung dafür, daß mit steigender Belichtung sicherlich die Keimgröße wächst. Indessen liegen unter den gewöhnlichen Umständen der Entstehung des photographischen Negativs die Verhältnisse schon insofern wesentlich anders, als es sich hier um viel kürzere Belichtungen handelt und auch kein wirksames Halogenabsorbens vorhanden ist. Bezüglich des Chlorsilbers liegen die interessanten Untersuchungen von W. Reinders[2]) vor, nach denen das kristallisierte Photochlorid ebenfalls seine Farben im Lichte nach der Folge Gelb, Rot, Violett und Blau ändert.

Die naheliegende Vermutung, daß bereits vorhandene Keime die weitere Abscheidung von Silber bei der Belichtung (katalytisch) beschleunigen, fällt mit der Annahme zusammen, daß schon die bei der Reifung entstehenden Reduktionsspuren in demselben Sinne wirken. Durch die gewöhnlichen Reaktionen des Entwicklungsprozesses läßt sich eine solche beschleunigende Wirkung von Reduktionsspuren[3]) wohl nicht sicher als schon bei der Belichtung wirksam nachweisen, da diese ja ebenso gut erst bei der Entwicklung ihre Rolle spielen könnten. Indessen gibt es doch andere Anzeichen dafür, daß einmal vorhandenes Silber im Bromsilber die weitere Abscheidung von Silber während der Belichtung be-

1) Phot. Korr. 1911, S. 352.
2) Zeitschr. f. phys. Chem., Bd. LXXVII (II), S. 213 (1911).
3) Lüppo-Cramer, Photogr. Mitteil. 1909, S. 328.

schleunigt. Es gehören hierhin zunächst die Reaktionen, die als „Entwicklung des latenten Bildes durch Licht“ bekannt[1]) sind. Diese Reaktionen sind nun auch insofern nicht ganz eindeutig für die vorliegende Frage, als sie teilweise auch als bloße Folge der immerhin noch möglichen Zerstäubung des Bromsilbers im Lichte gedeutet werden können. In der Tat haben Untersuchungen des Verfassers[2]) über die Reaktionen des „Zerstäubungsbildes“ gezeigt, daß die Entwicklung des latenten Bildes durch Licht unter Halogenabsorptionsmitteln auch dann noch gelingt, wenn die von der ersten Belichtung herrührenden Reduktionskeime durch Bromwasser völlig zerstört wurden. Indessen zeigen die synthetisch hergestellten Photohaloide, daß auch durch die bloße katalytische Wirkung des adsorbierten Silbers die weitere Reduktion des Bromsilbers im Lichte bei Gegenwart von Halogenabsorptionsmitteln beschleunigt wird[3]). Es ist also hier doch wohl auch eine Belichtungskeimkatalyse vorhanden.

Auch bei Abwesenheit von Bromabsorptionsmitteln — was ja den normalen Verhältnissen mehr entspricht — wird unter Umständen das latente Bild durch Licht „entwickelt“[4]). Auf bestimmten Bromsilberemulsionen beobachtet man nach einer voraufgegangenen abgestuften Belichtung etwa unter dem Jones-Sensitometer, daß bei einer darauffolgenden zweiten diffusen Gesamtbelichtung im Tageslichte ein Bild erscheint, meist in Form einer scheinbaren Ausbleichung der zuerst belichteten Bildstellen. Es wurde in solchen Fällen wiederholt von mir folgendes beobachtet. Wurde von zwei zuerst unter den Skalen gleichmäßig belichteten Platten die eine darauf einige Zeit im Tageslichte diffus belichtet und dann beide Platten primär fixiert, so zeigte sich auf der ersten Platte eine ganze Skalenreihe mehr als auf der nicht nachbelichteten. Auch hier scheint es sich wohl um eine Keimkatalyse zu handeln.

Es kann an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, daß auch eine der Keimkatalyse entgegengesetzte Wirkung in die Erscheinung tritt, sobald die Menge an Silber im Korn eine gewisse Grenze überschreitet. Es sind dies die Umkehrungserscheinungen beim soge-

1) Lüppo-Cramer, Photogr. Rundsch. 1909. S. 245; Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie, Halle 1909, S. 37.

2) Koll.-Zeitschr., Bd. X, S. 298; Photogr. Korr. 1912, S. 534.

3) Lüppo-Cramer, Photogr. Korr. 1910, S. 375.

4) Kurz von mir erwähnt Photogr. Rundsch. 1909, S. 245, Fußnote.

nannten Albert-Versuch und seinen Varianten[1]), die natürlich mit dem Phänomen der Beschleunigung des photochemischen Prozesses durch die ersten Reduktionsspuren nicht etwa im Widerspruch stehen.

Einer Belichtungskeim-Katalyse im oben beschriebenen Sinne verwandt scheinen zunächst auch die Becquerelschen Phänomene der action excitatrice und continuatrice, die im Anschlusse an die Arbeiten von Edmond Becquerel selbst und anderen Forschern seiner Zeit ausführlich von mir diskutiert wurden[2]). Indessen handelt es sich hier doch um etwas wesentlich anderes als um eine bloße katalytische Beschleunigung der weiteren Lichtwirkung durch bereits vorhandene Belichtungsspuren. Denn das Becquerelsche Beschleunigungsphänomen ist durchaus von der Wellenlänge der rayons continuateurs abhängig. Allerdings ist von vielen hervorragenden Forschern älterer Zeit bestritten worden, daß die action continuatrice eine besondere Eigenschaft der Strahlen größerer Wellenlänge sei. So schreibt J. M. Eder[3]): „Diese Ansicht (d. h. die Becquerelsche bezüglich der rayons continuateurs. Anmerkung von L.-C.) wurde aber als unrichtig erkannt und Moser war einer der ersten, welcher erkannte, daß alle Strahlen die Wirkung beginnen und vollenden können, ja später stellte es sich heraus, daß in der Praxis gerade die abgedämpften Strahlen vom violetten Ende des Spektrums sich als die wirksameren erweisen," ferner a. a. O., S. 314: „Schon Schultz-Sellack erklärt 1871 die fortsetzende Wirkung des Lichtes auf ein schwaches Bild nicht als eigentümliche Erscheinung, sondern als eine Folge der notwendigen Anfangswirkung, welche Erklärung die größte Wahrscheinlichkeit für sich hat."

Die Ursache der Verkennung der Becquerelschen Theorie, die ein fast völliges Vergessen derselben bis in die Neuzeit zur Folge hatte[4]), beruht zum Teil auf der Verschiedenheit der

1) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 27 u. f. Dieses Buch, S. 349.

2) Photogr. Korr. 1909, S. 269, 339, 579; 1910, S. 21. — S. auch dieses Buch S. 315 ff.

3) Eders Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, 2. Heft, Halle 1891, S. 313.

4) Vgl. indessen die interessanten Untersuchungen von H. Scholl (Annalen der Physik, 4. Folge, Bd XVI, 1905, S. 193) über die photoelektrischen Erscheinungen am Jodsilber, die eine weitgehende Bestätigung der Becquerelschen Ergebnisse geliefert haben, ferner auch E. Baur (Ztschr. f. phys. Chemie,

photographischen Materialien der damaligen Zeit und der heutigen, wie aus meinen zitierten Untersuchungen hervorgeht.

Die Wirkung der Becquerelschen rayons continuateurs besteht vor allem in der rein optischen Sensibilisierung des Halogensilbers durch das kolloide Silber, oder, wie H. W. Vogel[1]) sich ausdrückte, „darauf, daß Chlorsilber durch Annahme der violetten Farbe im Lichte die Fähigkeit erhalten hat, gelbe und gelbrote Lichtstrahlen zu absorbieren, und daß infolgedessen die anfangs unwirksamen Strahlen aktiv werden." Man kann also in gewissem Sinne schon Edm. Becquerel als den Entdecker der „orthochromatischen Photographie" und das kolloide Silber als den ersten panchromatischen Sensibilisator bezeichnen.

W. H. Idzerda[2]) hat die Becquerelschen Phänomene anscheinend ausschließlich auf die Zerstäubungserscheinungen zurückführen wollen. Allerdings könnte man aus der Angabe Becquerels[3]) selbst, daß die action continuatrice bei Daguerreotypplatten schon unterhalb des Schwellenwertes eintrete, „pendant un temps inférieur à celui qui est nécessaire pour qu'elle fixe la vapeur de mercure", schließen, daß die Halogenabspaltung, beziehungsweise Silberkeimbildung hierbei noch keine Rolle spiele und daß die notorisch leichte „Zerstäubung" gerade beim Jodsilber die Ursache einer veränderten spektralen Empfindlichkeit sei. Aus Versuchen des Verfassers über die Entwicklung von Daguerreotypplatten, einerseits durch die action continuatrice des langwelligen Lichtes (Belichtung unter Tartrazin-Gelatine), andrerseits durch den Queck-

Bd. LXXVII, 1911, S. 64). Die Arbeiten von M. P. Villard über diesen Gegenstand sind in meinen zitierten Arbeiten ausführlich besprochen worden.

1) Zitiert nach Eder, Chemische Wirkungen des farbigen Lichtes, Wien 1879, S. 11.

2) Photogr. Korr. 1909, S. 241, 282.

3) M. Edm. Becquerel, La Lumière, ses causes et ses effets, Paris 1868, S. 176; vgl. auch Gaudin, nach Robert Hunt, Researches on Light, London 1854, S. 359. Auch einige Ergebnisse von H. Scholl (a. a. O., S. 215) könnten vielleicht anders als mit einer Wirkung von Reduktionsspuren gedeutet werden. Immerhin wird ja durch die Zerstäubung der Dispersitätsgrad und damit unter Umständen Farbe und Lichtabsorption des Halogensilbers verändert. Sowohl durch eine Reifung, also eine Dispersitätsverringerung, wie durch Peptisationsvorgänge, also Dispersitätserhöhungen, treten derartige Veränderungen in der Lichtabsorption auf (Eders Handbuch, Bd. II, 1898, S. 371—389; Bd. III, 1903, S. 65; Lüppo-Cramer, Photogr. Korr. 1910, S. 444). Indessen haben diese Veränderungen der Lichtabsorption wohl bei weitem nicht eine so starke „optische Sensibilisierung" zur Folge wie Spuren des „Farbstoffes" Silber.

silberdampf sowie auch durch den Metol-Silberverstärker, geht nun zwar hervor, daß der für das Eintreten der action continuatrice ohne Entwicklung erforderliche Schwellenwert der Vorbelichtung immer noch einige Grade der Jones-Skala höher liegt als für die physikalische Entwicklung mit Silber oder Quecksilberdampf, daß also von einer direkten Wirkung der langwelligen Strahlen unter dem normalerweise als Schwellenwert bezeichneten Stadium nicht die Rede sein kann. Da aber die action continuatrice auch bei nachfolgender Entwicklung mit Quecksilberdampf oder naszierendem Silber in sehr ausgeprägter Weise auftritt, so ist die Angabe Becquerels, daß der Sensibilisierungseffekt weit unterhalb des Schwellenwertes bereits eintritt, zweifellos richtig.

Wenn also auch wohl für den Eintritt der Becquerelschen action continuatrice der weniger brechbaren Strahlen die optische Sensibilisierung durch das hochdisperse Silber eine Vorbedingung ist, so geht anderseits doch aus den Versuchen des Verfassers über die optische Sensibilisierung durch Röntgenstrahlen und verwandte Energiearten[1]) hervor, daß die Eigenschaften des „Farbstoffes" Silber[2]) auch von seinem Dispersitätsgrade abhängig sind.

Wie die angeführten Äußerungen von Moser und Schultz-Sellack zeigen, wurden die ganz typischen Becquerelschen Phänomene später mit der oben als Keimkatalyse bezeichneten viel allgemeineren Anfangswirkung des Lichtes unabhängig von seiner Wellenlänge in eine Reihe gestellt. In dem historischen Kapitel bei Eder über Vor-, Nach- und Nebenbelichtung l. c. S. 313 findet man eine sehr große Anzahl von Angaben über die Steigerung der Empfindlichkeit durch sekundäre diffuse Belichtungen gerade bei den älteren photographischen Negativmaterialien. Man findet da mancherlei uns heute absonderlich anmutende Vorschläge. Der eine kleidet das Innere seiner Kamera mit weißem oder farbigem Stoff aus, der andere belichtet vor oder nach der eigentlichen Exposition durch ein farbiges Glas od. dgl. E. Himly[3]) nahm sogar ein Patent auf einen „Hilfsbelichter", der zerstreutes Licht in die Kamera einführte. Dieses Patent bezieht sich übrigens auf die Verwendung von Trockenplatten. Indessen schreibt Eder a. a. O.

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, S. 339.

2) Koll.-Zeitschr., Bd. VIII, S. 42; Phot. Korr. 1911, S. 186, dieses Buch S. 365.

3) Eders Jahrbuch für 1889, S. 87.

S. 337 bezüglich der Bedeutung der Nebenbelichtungen: „Es ist vielleicht nicht überflüssig zu bemerken, daß bei der bedeutenden Lichtempfindlichkeit der Bromsilbergelatine das richtige Ausmaß der Nachbelichtung noch schwieriger zu treffen ist als bei nassen Kollodiumplatten und Verschleierung noch schwerer als bei letzteren zu vermeiden ist. Bei extrarapiden Bromsilberplatten ist die Zeitdauer der Anfangswirkung so enorm kurz, daß schon sehr schwache Lichteindrücke ein entwicklungsfähiges Bild erzeugen und selbst ein kleines Maß der Vorbelichtung schon allgemeine Reduktion (Verschleierung) bewirkt. Dagegen zeigt sich bei wenig empfindlichen, schleierlos arbeitenden Platten ein nachweisbarer Effekt der Nachbelichtung."

Eder stellt im weiteren Verlaufe seiner Besprechung über die Nebenbelichtungen bereits die Analogie zur Wirkung des Reifungsprozesses auf. Er schreibt a. a. O. S. 319: „*Bei Bromsilbergelatineplatten ist aller Wahrscheinlichkeit nach derselbe Effekt, wie die Vor- und Nachbelichtung, auch auf rein chemische Weise, ohne Mitwirkung des Lichtes, zu erlangen. Man muß nämlich eine minimale Reduktion des Bromsilbers einleiten. Dies geschieht durch das längere Erwärmen beim sogenannten Reifungsprozeß. In der Tat führt die längere Fortsetzung der Digestion in der Wärme zur Verschleierung, und anderseits ist es der hohen Empfindlichkeit von in der Wärme gereifter Gelatineemulsion sehr schädlich, wenn man sie mit Reagentien behandelt, welche reduziertes Bromsilber in normales Bromsilber zurückführen.*"

Daß die durch den Reifungsprozeß gebildeten Reduktionsspuren für die hohe Empfindlichkeit der Bromsilbergelatine in hohem Maße ausschlaggebend sind, wurde von mir in der bereits zitierten Arbeit in den „Photographischen Mitteilungen" genauer festgestellt. Auch eine Vorbelichtung kann natürlich *im Prinzip* eine ähnliche Wirkung haben, doch ist dieser Effekt oft überschätzt worden, offenbar wieder deshalb, weil man die topographischen Verhältnisse in der Schichte einer Trockenplatte nicht genügend würdigte. Wenn man versucht, durch eine schwache Vorbelichtung die Körner einer Trockenplatte spurenweise zu reduzieren, so stößt man natürlich auf die unüberwindliche Schwierigkeit, daß die an der äußersten Schichtoberfläche liegenden Körner schon eher den Schwellenwert

überschreiten, als die tiefer liegenden Partikel von der Belichtung überhaupt beeinflußt werden. Man wird also immer nur eine gesamte Verschleierung oder doch nur einen recht fragwürdigen Effekt durch eine diffuse Vor-, Neben- oder Nachbelichtung erreichen. Dies stimmt mit der Erfahrungstatsache überein, daß das Hilfsmittel der Vorbelichtung, welches bei den nassen Kollodiumplatten mit ihrem feineren Korn und ihrer sehr dünnen und verhältnismäßig transparenten Schicht offenbar in der Praxis vielfach mit Erfolg angewendet worden ist, sich bei Trockenplatten niemals wirklich eingebürgert hat[1]), wenn auch zweifellos unter Umständen praktisch wertvolle Resultate damit zu erzielen sind.

Die Bildung von Reduktionskeimen durch den Reifungsprozeß ist von jenen topographischen Verhältnissen natürlich unabhängig. Es möge in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen werden, daß durch den Reifungsvorgang unter Umständen auch eine Wirkung erzielt wird, die eine Analogie zum Becquerelschen Phänomen darstellt. Bei meinen zahllosen Versuchen für technische Zwecke sind mir oft Bromsilbergelatineemulsionen unterlaufen, die infolge einer meist unbeabsichtigt weitgehenden Reifung eine auffallende Rotempfindlichkeit zeigten, die sich schon bei ganz rohen Versuchen dadurch zu erkennen gab, daß die Farbenfelder der Chapman Jones-Skala schon kräftig abgebildet wurden bei Belichtungen, die noch nicht einmal die ganze Grauskala lieferten. Es wirkte hier zweifellos das durch eine spurenweise Reduktion des Bromsilbers entstandene kolloide Silber als optischer Sensibilisator. Dieselbe Ursache wird bei den Versuchen von R. Defregger[2])

1) Über die neueren Versuche von Neugebauer („Der Photofreund" 1924. IV. Jahrgg. Nr. 1, S. 1, Nr. 6, S. 118) vgl. J. M. Eder, Z. wiss. Phot, Bd. 16 (1917), S. 219; Phot. Korr. 1917, S. 170; ferner auch meinen Artikel Phot. Ind. 1924, Nr. 27; W. Scheffer, ebenda 1924, S. 725. Vgl. auch den Vortrag von G. Labussière und M. Lebelle auf dem Pariser Internationalen Kongreß 1925: „Einfluß des Vorschleiers auf die Empfindlichkeit", referiert in Phot. Ind. 1925, S. 982. P. Knoche, ebenda, 1925, Nr. 28. Kinotechnik 1925, 7, 117 (Sitzungsber. d. Deutsch. Kinotechn. Ges. vom 23. II. 1925), zitiert nach Fr. Wentzel, Photogr. Chem. Ind. Dresden 1926. S. 198.

2) Phot. Korr. 1908, S. 61. Ein ähnlicher Fall einer auffallenden (relativen) Rotempfindlichkeit gerade bei einer wenig empfindlichen Bromsilberplatte wurde von mir schon 1901 beschrieben (Physik. Zeitschr., II. Jahrg, S. 718). Auch eine schon sehr alte Beobachtung von Abney über Herstellung rotempfindlichen Bromsilberkollodiums durch Abdampfen zur Gallerte (Eder, Chemische Wirkungen des farbigen Lichtes, Wien 1879, S. 39; genaue Vorschrift in Eders Handbuch

über Rotempfindlichkeit gewöhnlicher Rapidplatten des Handels ausschlaggebend gewesen sein, nicht etwa, wie Defregger annimmt, der Zusatz von wirklichen Farbstoffen. Übrigens wird ja auch — eben wegen der optischen Sensibilisierung durch das entstehende kolloide Silber — die spektrale Absorption des Bromsilbers sich stets bei fortschreitender Belichtung ändern. Über die von Fajans und Frankenburger entdeckte Rotsensibilisierung durch Alkalien vergl. S. 249.

Auch beim Reifungsprozeß spielen insofern topographische Verhältnisse eine Rolle, als in dem Wirrwarr von Milliarden einzelner Bromsilberkörner verschiedenster Größe einer Emulsion sich nicht alle im gleichen Zustande der partiellen Reduktion befinden. Es überschreitet daher ein Teil der Körner den Reduktionsschwellenwert eher als ein anderer und der Praktiker muß sich mit einem Kompromiß abfinden, die größtmögliche Anzahl der Körner soweit zu reduzieren, daß sie eben noch nicht ohne Lichtzutritt entwickelbar werden, ehe zu viele von den bereits weiter von der Reduktion affizierten schon über die Reifungsschwelle gelangt sind. Ich zeigte vor vielen Jahren[1]) auch an einigen Mikrophotogrammen, daß der Reifungsschleier im Mikroskop sich topographisch differenziert erkennen läßt, und es sei noch besonders erwähnt, daß auch die als „absolut glasklar“ bezeichneten Trockenplatten stets unter dem Mikroskop die „Schleierkörner“ in großer Anzahl zeigen. Da die Gelatine natürlich nichts weniger als eine homogene Substanz ist und möglicherweise lokalisierte, nicht homogen verteilte Partikel enthält, die relativ rascher reduzieren als die Hauptmasse, so kann die Ausbildung von „Schleierkörnern“ möglicherweise zum Teil auch auf die Heterogenität der Gelatine zurückgeführt werden, die je nach der Herstellungsart und den Rohmaterialien bekanntlich erheblich variiert (vgl. Sheppard, S. 471). Der sehr variierende Reduktionsgrad der einzelnen Körner einer Emulsion ist übrigens auch einer der Gründe, daß es wohl so leicht nicht möglich ist,

---

Bd. II, Halle 1898, S. 382; neue Aufl. 1927) kann vielleicht ebenso gut durch eine Reduktionswirkung wie durch die von Abney angenommenen polymorphen Modifikationen erklärt werden. Es sind zum Gelingen des Abneyschen Verfahrens zur Herstellung rot- und ultrarotempfindlicher Blomsilberkollodiumemulsion übrigens besondere Bedingungen erforderlich (vgl. Hans Lehmann, Archiv f. wiss. Phot., Bd. II, S. 216). Vgl. hierzu auch S. 703.

1) Phot. Korr. 1903, S. 493; 1904, S. 22; Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 128.

eine einmal durch zu weitgehende Reifung verschleierte Bromsilbergelatineemulsion durch Halogene oder Oxydationsmittel bis zur praktischen Brauchbarkeit (d. h. ohne einen erheblichen Verlust an Empfindlichkeit) zu regenerieren. Siehe hierzu S. 332 u. f.

Das oft vermutete Vorhandensein einer Keimkatalyse wurde mehrfach dadurch zu beweisen gesucht, daß man einer fertigen Bromsilberemulsion mehr oder weniger hochdisperses Silber einverleibte. Es liegen hierüber Arbeiten vor von Abegg und Herzog[1]), G. Bredig[2]), Lüppo-Cramer[3]), Baur und Portius[4]), Herm. Weiß[5]) u. a. Der Verfasser teilte später neue erweiterte Versuche[6]) nach dieser Richtung mit, die, wie dies auch schon Baur und Portius l. c. vermuteten, das Ergebnis hatten, daß durch die Zufügung von Keimen zu einer fertigen Bromsilberemulsion offenbar hauptsächlich deswegen keine Steigerung der Lichtempfindlichkeit erreicht werden kann, weil das Silber unter jenen Bedingungen nicht in den erforderlichen Kontakt mit dem Bromsilber gelangt und natürlich auch nicht in dem hohen Dispersitätsgrade geschaffen werden kann wie durch die spurenweise Reduktion des Bromsilbers durch die Gelatine.

Auch bei anderen photochemischen Prozessen hat man mit Erfolg von Vorbelichtungen Gebrauch gemacht, so bei Chromatgelatine (Liesegang, Eder). Niepce[7]) gab schon 1854 an, daß der Asphalt weit lichtempfindlicher wird, wenn man ihn in fein pulverisiertem Zustande dem Sonnenlichte aussetzt und ihn dann erst in dem heliographischen Firnis löst. Diese Effekte sind indessen wohl nicht in Parallele zu stellen mit der Wirkung der ersten Reduktionskeime auf die weitere Belichtung der Silberhaloide. Erheblich näher liegt die Analogie in einer Reaktion, die Kohlschütter und Eydmann[8]) in ihren schönen Untersuchungen über Bildungsformen des Silbers beschrieben haben. Das sogenannte Haarsilber[9]) wird durch mäßiges Erhitzen von Schwefelsilber erhalten und bietet ein ganz besonderes Interesse vom Standpunkte der photographischen Chemie dadurch, daß auch bei der Entstehung des Silbers aus dem Schwefelsilber durch Erhitzen keine Pseudomorphose, sondern ganz veränderte Formen entstehen,

---

1) Archiv f. wiss. Photogr., Bd. I, S. 114.
2) Eders Jahrbuch für 1899, S. 357.
3) Phot. Korr. 1901, S. 145.
4) Baur und Portius, Physik. Zeitschr., Bd. III, S. 491.
5) Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. LIV (1906), S. 328.
6) Kolloid-Zeitschr., Bd. XI, S. 272.
7) Eder, Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, 2. Heft, Halle 1891, S. 319.
8) Annalen der Chemie, Bd. CCCLXL (1912), S. 340.
9) Über das Haarsilber vgl. auch Lüppo-Cramer in Eders Jahrb. f. 1913, S. 58.

ganz wie dies bei der gewöhnlichen Entwicklung des Bromsilbers der Fall ist[1]). Kohlschütter und Eydmann haben nun auch beobachtet, daß die Ausbildung der charakteristischen Haarformen des Silbers stets zuerst an solchen Punkten erfolgt, wo bereits feine Silberteilchen vorhanden sind. Sie weisen schon selbst auf die Analogie beim photographischen Vorgange hin, indem sie sagen:

„Man kann diesen Prozeß mit demjenigen vergleichen, der sich nach meist vertretener Ansicht in einem photographischen Entwickler abspielt. Wie dort das schwer-, aber nicht unlösliche Bromsilber der Platte auf dem Wege über die Lösung reduziert und das Silber aus einer vorübergehenden kolloiden Zerteilung in der Flüssigkeit an Stellen, wo sich etwa Silberkeime finden, ausscheidet, so schlägt sich auch das Silber aus dem schwer-, aber nicht unverdampfbaren Schwefelsilber am leichtesten an Stellen nieder, an denen schon eine Spur von Silber vorhanden ist, wie es den Beobachtungen über die Wirkungen feinster Silberpünktchen auf den Haaransatz entspricht. Das niedergeschlagene Metall wirkt als Keim für die weitere Kondensation und so sind die Bedingungen für das Wachsen einer Ausscheidung gegeben."

„Da der Sulfiddampf für gewöhnlich offenbar nur eine sehr dünne Schicht über dem festen Material bildet, so wird die Abscheidung weiteren Silbers unter dem zuerst abgesetzten Teilchen erfolgen, dem also neues Material von der Seite des Sulfids her untergeschoben wird. So wird es allmählich emporgehoben, und da dies nicht auf allen Seiten gleichmäßig geschehen wird, müssen Schraubungen und Krümmungen in den länger werdenden Fäden auftreten."

Neuerdings haben J. Y. Macdonald und C. N. Hinshelwood[2]) gefunden, daß auch die Geschwindigkeit der Zersetzung von Silberoxalat durch Erhitzen im Vakuum durch Ag-Keime, die sich während der Reaktion im Raumgitter des Oxalates bilden, katalytisch beschleunigt wird.

Untersuchungen von The Svedberg über die Belichtungszentren im Zusammenhange mit der Lichtempfindlichkeit.

Der schwedische Forscher The Svedberg hat in einer Reihe von grundlegenden Versuchen neue Aufschlüsse über die Entstehung des latenten Bildes geliefert, die er 1922 in einer Vorlesung zum Gedächtnisse von Hurter und Driffield in London zusammenfassend referierte. Wir folgen hier mit gütiger Erlaubnis des Herrn Prof. Svedberg, der auch die Vorlagen für die interessanten Abbildungen zur Verfügung stellte, dem in Phot. Journ. July 1922 wiedergegebenen Vortrage „The Interpretation of Light-Sensitivity in Photography".

The Svedberg bespricht zunächst das Problem vom rein photochemischen Gesichtspunkte und sagt in wörtlicher Übersetzung:

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911, S. 447. Dieses Buch S. 382.
2) Journ. Chem. Soc. London 127. 2764 (1925).

„Die Lichtempfindlichkeit wird gemessen durch die Zahl der Mole — oder das Quantum der Substanz —, die durch die Lichteinheit zersetzt wurde. Nun besteht unter den Photochemikern zum Teil noch heute eine lebhafte Meinungsverschiedenheit für und gegen ein von Einstein aufgestelltes Postulat in bezug auf die Lichtempfindlichkeit. Dieses Gesetz, das als das Einsteinsche photochemische Äquivalenzgesetz bezeichnet wird, besagt, daß der Betrag an Lichtenergie, der erforderlich ist, um ein Mol zu zersetzen, stets gleich ist Nhv, wo N die Avogadrosche Konstante oder die Zahl der Moleküle in einem Mol, nämlich 6.10^{23}, h die Plancksche Konstante nämlich $6.56.10^{27}$ erg/sec., und v die Wellenlänge des wirkenden Lichtes ist. Einsteins Gesetz kann also so ausgedrückt werden: die photochemische Zersetzung eines Moleküls erfordert stets genau die Energie eines Lichtquantums hv und nicht mehr.

Wenn dieses Gesetz sich von allgemeiner Gültigkeit erweisen sollte, so würde die Frage der Lichtempfindlichkeit beträchtlich vereinfacht werden. Alle Substanzen, die empfindlich für eine Strahlung von der Frequenz v sind, würden gleich empfindlich sein im Sinne des oben gewählten Ausdruckes. Es ist daher von Wichtigkeit, die Bedeutung des Einsteinschen Gesetzes in der Hand der photochemischen Forscher kennen zu lernen. Eine große Anzahl von Untersuchungen, die in der Absicht unternommen wurden, das Einsteinsche Gesetz zu prüfen, sind noch im Gange und die Frage kann noch nicht als abgeschlossen betrachtet werden, aber ich glaube, wir haben das Recht zu der Behauptung, daß tatsächlich eine Anzahl von Fällen bekannt ist, wo das Einsteinsche Gesetz gültig zu sein scheint, daß aber auch eine andere nicht geringere Anzahl von Fällen vorhanden ist, wo es nicht zutrifft[1]). So gilt Einsteins Gesetz quantitativ für die Bildung von Ozon durch

1) J. Plotnikow, Camera (Luzern) 1925, S. 113, stellt in einer Veröffentlichung „Die Einstein-Debatte in Oxford“ folgende These auf: „Das sogenannte photochemische Äquivalentgesetz von Einstein muß in der bisherigen Fassung als ganz falsch fallen gelassen werden. Dagegen müssen die Erfahrungen der Quantentheorie als Basis für Erweiterung und Vertiefung des Grundgesetzes von Grotthus-van't Hoff angewandt werden.“ Daß die Anwendung des Einsteinschen Äquivalentgesetzes auf die photographische Platte noch verfrüht ist, wird auch in einem Vortrage von T. Slater Price und in einer sich daran anschließenden Diskussion zum Ausdrucke gebracht. (Phot. Journal 1925, S. 310.) Anm. von L.-C.

kurzwelliges ultraviolettes Licht, wenn wir annehmen, daß der Prozeß in folgender Weise verläuft:

$$O_2 + h\nu = O + O \quad \text{primäre Lichtwirkung,}$$
$$2O + 2O_2 = 2O_3 \quad \text{sekundäre chemische Reaktion.}$$

Im Falle der Zersetzung der Bromwasserstoffsäure gilt das Gesetz, wenn wir annehmen, daß die Reaktion nach folgendem Schema stattfindet:

$$HBr + h\nu = H + Br \quad \text{primäre Lichtwirkung,}$$
$$\left.\begin{array}{r} H + HBr = H_2 + Br \\ 2Br = Br_2 \end{array}\right\} \text{sekundäre chemische Reaktion.}$$

Diese Beispiele zeigen, daß sekundäre rein chemische Reaktionen eine hervorragende Rolle im sichtbaren Ergebnis eines photochemischen Prozesses spielen. Solche sekundäre Reaktionen bestimmen in vielen Fällen die Lichtempfindlichkeit einer Substanz, und das ist offenbar der Hauptgrund, weshalb Einsteins photochemisches Äquivalenzgesetz so oft versagt.

Die sekundären Reaktionen können zur Folge haben, daß die Wirkung der Strahlung geringer ist, als es Einsteins Gesetz erfordert, wie z. B. im Falle der Zersetzung von Ammoniakdampf durch ultraviolettes Licht, wo die Ausbeute nur ungefähr ein Fünftel des theoretischen Wertes ist oder sie können auch das Ergebnis beträchtlich über dasjenige hinaus steigern, das durch Einsteins Regel vorausgesagt wird. Ein Beispiel der letzteren Art von Reaktionen haben wir in der Bildung von Chlorwasserstoff. Hier ist die Ausbeute viele hundert mal größer als die theoretische. Der Prozeß kann durch folgendes Schema erklärt werden:

$$Cl_2 + h\nu = Cl + Cl \quad \text{primäre Lichtwirkung,}$$
$$\left.\begin{array}{r} 2Cl + 2H_2 = 2HCl + 2H \\ 2H + 2Cl_2 = 2HCl + 2Cl \end{array}\right\} \text{sekundäre chemische Reaktionen}$$

und so fort, bis die Wiedervereinigung der Wasserstoff- und Chloratome, die durch die chemischen Reaktionen gebildet wurden, der Bildung von Chlorwasserstoff ein Ende macht.

Vom Standpunkte der Rutherford-Bohrschen Theorie über die Konstitution des Atoms entspricht die Absorption eines Lichtquants der Loslösung eines Elektrons von einem inneren zu einem äußeren Ringe des Atoms. In diesem neuen Zustande ist das Atom reicher an Energie als zuvor und dazu disponiert, mit einem andern Atom oder Molekül zu reagieren, wenn es damit zusammentrifft. Dieser primäre Lichtprozeß scheint die Reaktion darzustellen, in dem Einsteins Gesetz gültig ist.

Für das Problem, das wir hier im Auge haben, ist es natürlich von großem Interesse, zu wissen, ob Einsteins Gesetz gültig ist für die Wirkung des Lichtes auf das Bromsilber der photographischen Platte. Die Experimentatoren haben das Gesetz angewandt, unter der Annahme, daß die Zersetzung eines Bromsilbermoleküls der Absorption eines Lichtquantums entspricht. Nun sind die Bromsilberkörner einer photographischen Emulsion Kristalle, und wie die Röntgenstrahlenanalyse gezeigt hat, bestehen diese aus Atomen von Silber und Brom, die in einem Kristallgitter angeordnet sind. Es bestehen keine AgBr-Moleküle in solchen Kristallen. Daher, so scheint mir, sind wir vielleicht nicht berechtigt, das Gesetz in einem solchen Falle anzuwenden. Weigert fand, daß die Ausbeute kaum mehr ist als ein Zehntel desjenigen, was vom Einsteingesetz gefordert wird, wenn man annimmt, daß ein Lichtquantum erforderlich ist, um ein Silberatom in Freiheit zu setzen. Im Lichte dieses Experimentes scheint die Wirksamkeit des photographischen Prozesses verhältnismäßig sehr gering zu sein, z. B. weit geringer als die der Chlorwasserstoffbildung. Der Vorteil des photographischen Prozesses — seine enorme offensichtliche Lichtempfindlichkeit — hängt von der Natur des sekundären Prozesses ab, der in der Entwicklung besteht.

Da wir nicht vermögen, die Empfindlichkeit eines photochemischen Prozesses zu steigern, müssen wir uns ganz auf die sekundären Reaktionen verlassen — eine andere Möglichkeit bleibt nicht übrig. Um unseren Zweck zu erreichen, muß die sekundäre Reaktion einen vervielfältigenden (multiplying) Charakter besitzen. Nun ist tatsächlich der photographische Effekt zusammengesetzt aus einer photochemischen Reaktion von einem ziemlich niedrigen Wirkungsgrade und einer Reihe von sekundären Reaktionen von einer erstaunlich vervielfältigenden Kraft, — der Entwicklung. Bevor wir fortfahren, die Resultate zu beschreiben, die erzielt worden sind beim Studium des Mechanismus dieser sekundären Reaktionen in der Photographie, ist es vielleicht von Interesse, die Möglichkeiten von vervielfältigenden Prozessen auf anderen Gebieten physikalisch-chemischer Forschung zu diskutieren.

Vervielfältigende Prozesse, deren Mechanismus in seinen Hauptzügen bekannt ist, kann man einteilen in Prozesse mit einer Mikrostruktur und in solche ohne diese. Zur letzteren Klasse gehören eine große Anzahl von homogenen Reaktionen, die von der Anwesenheit eines Katalysators abhängen, der in der Reaktions-

mischung gelöst ist. Wenn der Katalysator durch Lichtwirkung entsteht, so haben wir einen vervielfältigenden photochemischen Prozeß. Die Prozesse, bei denen eine Mikrostruktur vorliegt, sind von besonderem Interesse wegen ihres erstaunlichen Wirkungsgrades. In diesem Falle besteht die primäre Reaktion in der Ausbildung einer Anzahl von Zentren, die als Ausgangspunkte für die sekundären Reaktionen dienen.

Die Spuren individueller α-Partikel oder eines Röntgenstrahles können sichtbar gemacht werden durch einen solchen Prozeß. Ich meine das geistreiche Verfahren, das von C. R. T. Wilson ausgearbeitet worden ist, bei welchem Wasser aus einer übersättigten Mischung von Luft und Wasserdampf an den Ionen kondensiert wird, die durch die Strahlung gebildet wurden. Hier stellen die Ionen das primäre Produkt dar und die Kondensation des Wasserdampfes ist der vervielfältigende Prozeß. Der Gesamtvorgang als photochemischer betrachtet, ist natürlich von außerordentlicher Empfindlichkeit.

Zsigmondy hat gezeigt, daß Goldpartikelchen noch von der Größe 1 $\mu\mu$ im Radius als Kondensationskerne in einer passend zusammengesetzten Goldreduktionsmischung wirken können. Kleine Silberpartikel können durch Lichtwirkung entstehen, und wenn man diesen Vorgang mit einem Silberkondensationsprozeß verbindet, so kann ein kombinierter Vorgang von sehr großer Empfindlichkeit zustande kommen.

Nach dieser allgemeinen Erörterung über die Bedeutung der Lichtempfindlichkeit in verschiedenen photochemischen Reaktionen wollen wir dazu übergehen, das Problem der Lichtempfindlichkeit im Spezialfalle des photographischen Prozesses zu betrachten.

Ich würde es für wünschenswert halten, daß in Zukunft die Forscher auf diesem Gebiete unterscheiden möchten zwischen Plattenempfindlichkeit, Kornempfindlichkeit und Empfindlichkeit des Silberhaloidmaterials des Kornes. Die erste dieser Größen ist von unmittelbarem Interesse für die praktische Photographie, während die dritte Größe, wie in folgendem gezeigt werden wird, diejenige ist, die, zusammen mit einigen rein physikalischen Umständen, die Qualität der Platte und damit auch ihre Empfindlichkeit bestimmt. Gerade dem Studium der Lichtempfindlichkeit des Halogensilbermaterials sollte der Emulsionsfabrikant seine höchste Beachtung schenken, nur von einer Steigerung dieser Größe können wir eine merkliche Verbesserung

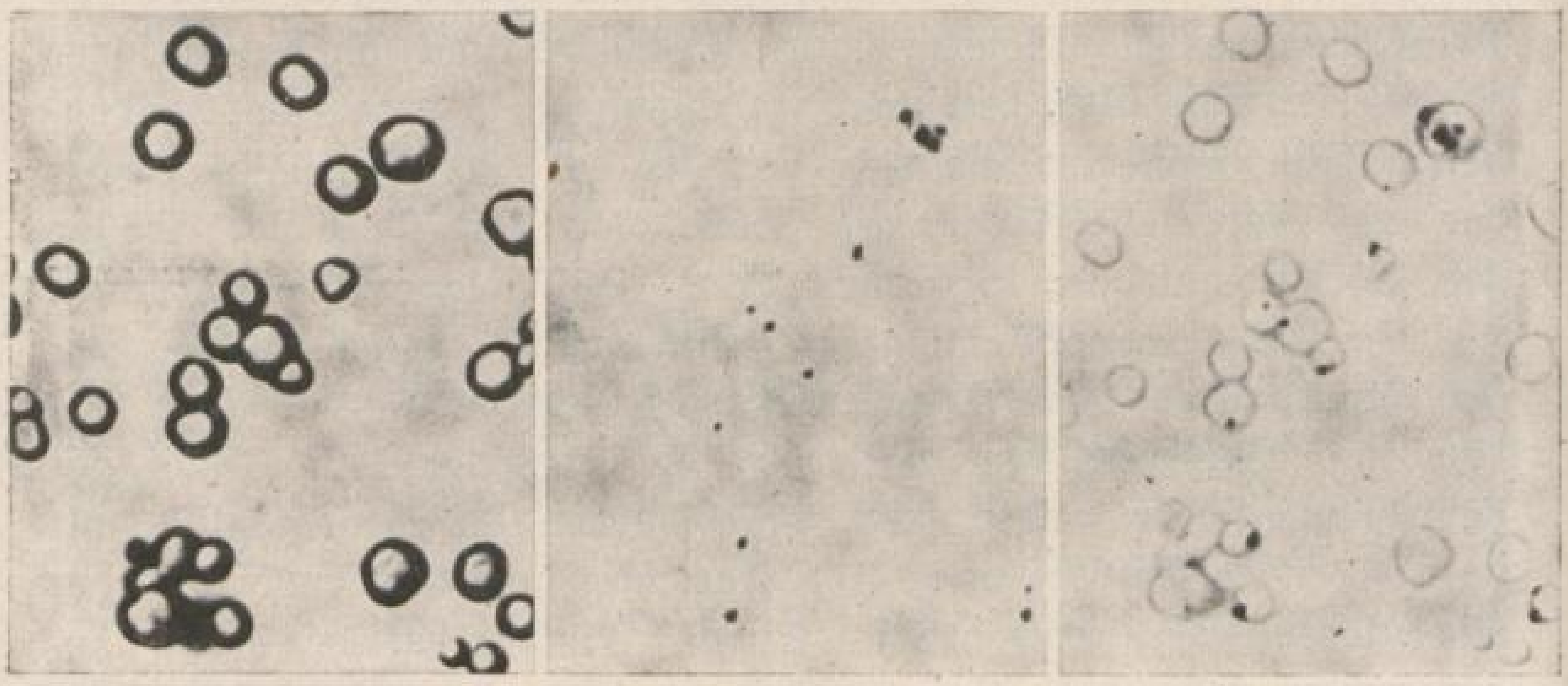
der photographischen Platte erwarten. Daß wirklich eine Größe existiert, die unabhängig ist von den physikalischen Eigenschaften der Schicht und selbst von der Größe der Bromsilberkörner, ist erst ganz kürzlich erkannt worden. Die Erklärung dafür, daß dies so lange der Aufmerksamkeit der Forscher entgangen ist, muß in der sehr komplizierten Natur des Systems gesucht werden.

Die Plattenempfindlichkeit kann in der üblichen Weise nach Hurter und Driffield als „Inertia" oder durch irgend welches andere passende Maß definiert werden. Die zweckmäßigste Definition ist wohl, die Empfindlichkeit mittels der Silberquantität oder der Dichte zu messen, die durch einen gewissen Betrag an Lichtenergie von bestimmter Wellenlänge hervorgebracht wird. Ein Diagramm, das die Dichtigkeit als Ordinaten und die Expositionen als Abszissen benutzt, bestimmt vollständig die Platten-Empfindlichkeit. Diese Größe ist abhängig von der Zahl der Bromsilberkörner per cm^3 Plattenoberfläche, der Größe, der Verteilung der Größen der Körner und der Empfindlichkeit des Halogensilbermaterials.

Um die Kornempfindlichkeit definieren zu können, müssen wir den Mechanismus des Entwicklungsprozesses etwas genauer betrachten. Zunächst, was bedeuten die verschiedenen Grade der Schwärzung einer Platte nach verschiedenen Belichtungszeiten mit nachfolgender Entwicklung? Die Ansichten verschiedener Forscher divergieren hier beträchtlich. Einige Wissenschaftler haben angenommen, daß ein bestimmter Teil des Bromsilbers in jedem Korn durch die Belichtung entwickelbar gemacht wird und daß dieser Teil mit der Belichtung nach Maßgabe der charakteristischen Kurve der Platte wächst. Andere Forscher haben die Ansicht vertreten, daß das einzelne Bromsilberkorn entweder entwickelbar — vollständig entwickelbar — gemacht wird oder überhaupt nicht. Die schon von Hurter und Driffield festgestellte Tatsache, daß die Dichtigkeit einer Platte mit der Entwicklungszeit einem Grenzwerte zustrebt, spricht zugunsten dieser Ansicht. Eine mikroskopische Untersuchung von entwickelten, aber nicht fixierten Platten, die mit einer sehr dünnen Schicht übergossen waren, so daß sie praktisch nur eine Kornschicht hatten, zeigte, daß schwarze, unregelmäßig geformte Silberkörner und unveränderte durchsichtige Bromsilberkörner nebeneinander liegen. Diese Beobachtung spricht deutlich zugunsten der letzteren Annahme, aber ist noch nicht ganz überzeugend. Einerseits kann ein teilweise reduziertes Korn einen Kern von Bromsilber enthalten, der der

Beobachtung entging, andererseits können die anscheinend unveränderten Halogensilberkörner teilweise reduziert sein, so zwar, daß sie teilweise weggelöst worden sind, aber ihr Silber kann auf anliegenden Silberkörnern niedergeschlagen worden sein. Eine endgültige Entscheidung kann kaum anders gewonnen werden als dadurch, daß man dieselben Körner vor und nach der Entwicklung beobachtet.

Vor einiger Zeit führte ich derartige Untersuchungen aus. Dünn gegossene Platten — Einzelschicht-Platten — wurden im dunkelroten Lichte vor (Abb. 51 A) und nach (Abb. 51 B) der Entwicklung — sowie nach der Fixierung (Abb. 51 C) — mikro-



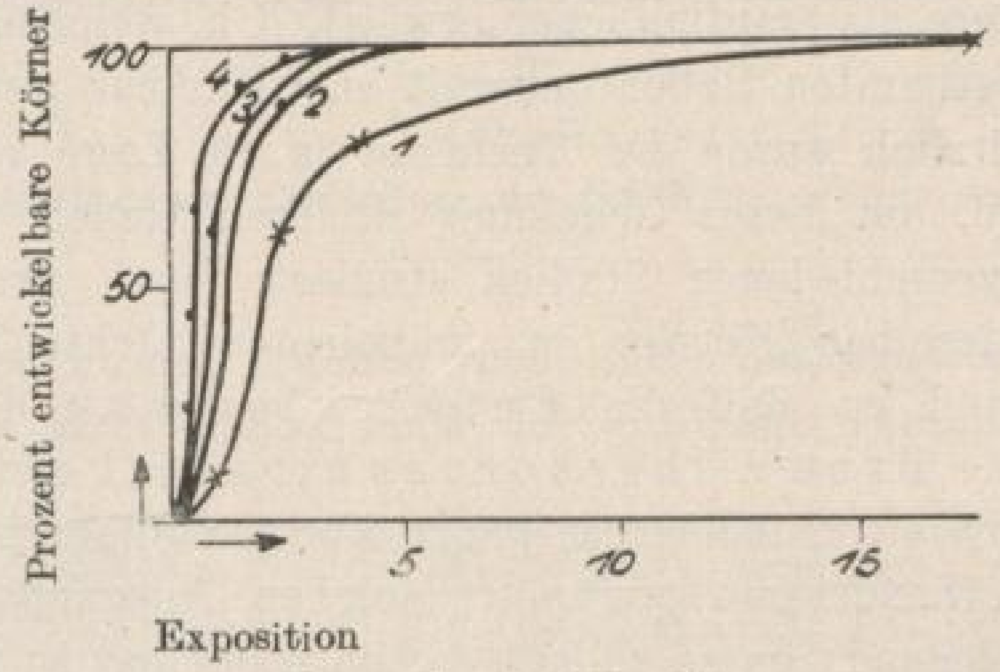
A B C

Abb. 51.

Svedbergs Methode der Darstellung der Belichtungszentren im Bromsilber.

photographiert und der Durchmesser der annähernd sphärischen Körner auf den Mikrophotogrammen gemessen. Das Ergebnis der Messungen war, daß nach einer bestimmten Zeit — unbegrenzte Entwicklung — die entwickelbaren Körner vollständig entwickelt waren, wobei Spuren von Bromsilber nur in einem Prozent der Fälle hinterblieben und daß keine Weglösung der unangegriffenen Bromsilberkörner stattfand, indem ihre Größe nach der Entwicklung dieselbe war wie zuvor. Hieraus können wir schließen, daß wir der Empfindlichkeit eines einzelnen Kornes nicht näher kommen können. Die Kornempfindlichkeit hat nur eine statistische Bedeutung — wenigstens können wir sie experimentell nicht auf eine andere Weise messen. Nehmen war an, wir haben eine

große Anzahl von Bromsilberkörnern von ganz derselben Größe und denselben Proportionen — oder mit anderen Worten, wir betrachten eine bestimmte Größenklasse —, dann wird die Kornempfindlichkeit gemessen durch den Prozentsatz der Körner, die nach einer bestimmten Belichtungszeit entwickelbar gemacht worden sind. Wir können sie also bezeichnen als die Wahrscheinlichkeit für irgendein Korn der betreffenden Klasse, nach einer bestimmten Expositionszeit entwickelbar zu werden. Ein Diagramm, das den Prozentsatz entwickelbarer Körner als Ordinate und die Exposition als Abszisse angibt, ist das getreue Abbild der Empfindlichkeit einer monodispersen Halogensilberemulsion. Es zeigt uns die durchschnittliche Kornempfindlichkeit.



1 Kornradius 0,238 · 10^{-4} cm
2 „ 0,439 · „ „
3 „ 0,601 · „ „
4 „ 0,789 · „ „

Abb. 52.

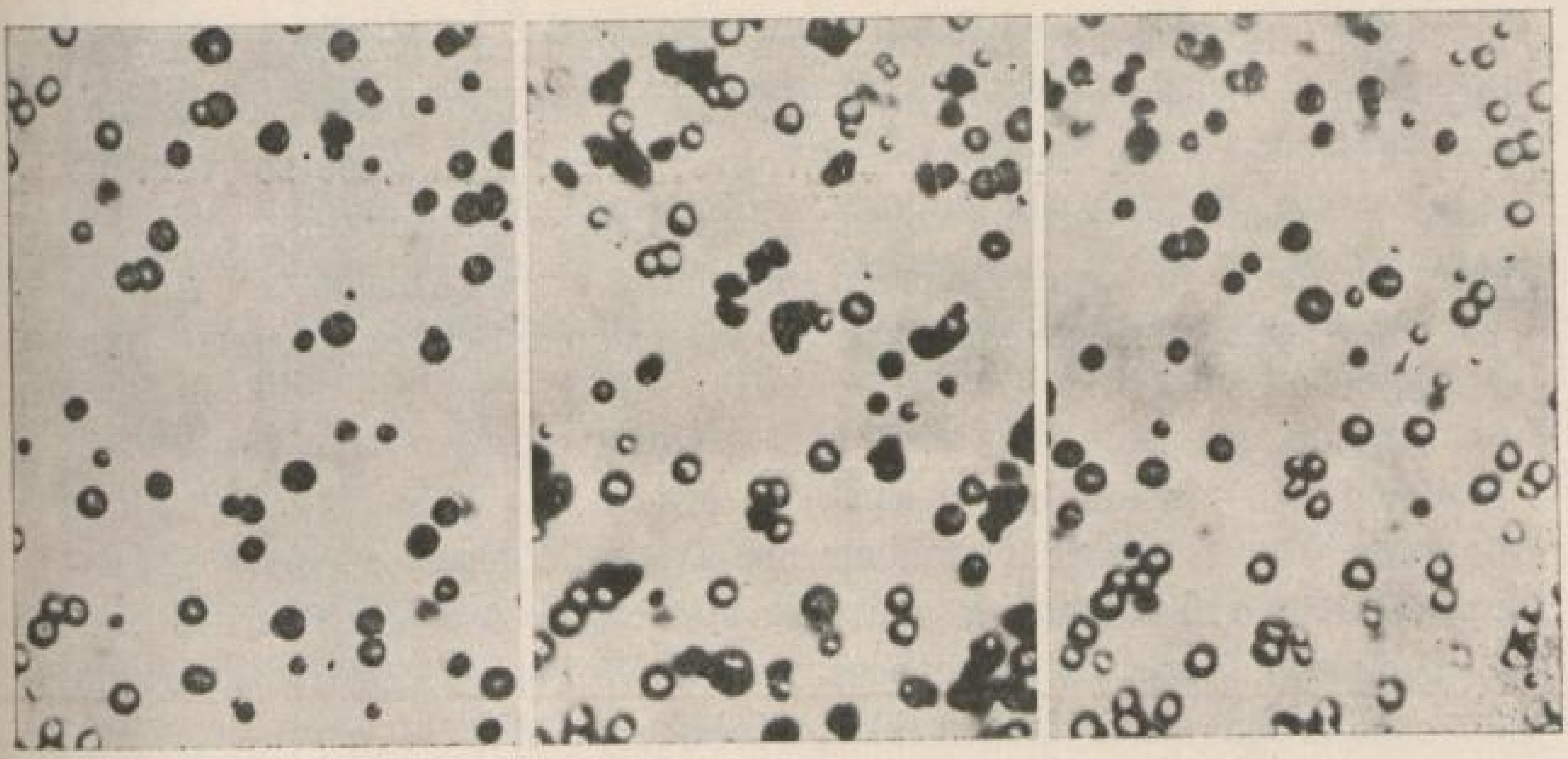
Das Ergebnis der Emulsionsfabrikation ist stets ein polydisperses System, d. h. die gebildete Emulsion enthält Bromsilberkörner verschiedener Größe. Wenn wir die Empfindlichkeit der Körner statistisch messen, indem wir sie in Klassen einordnen nach ihrer verschiedenen Größe, so erhalten wir eine Serie von Kurven, wie sie das Diagramm in Abb. 52 zeigt.

Die fragliche Emulsion war eine Jodbromsilberemulsion mit fast kugeligen Körnern, die mir gütigst von Herrn Renwick überlassen wurde. Die Messungen wurden ausgeführt von Herrn Hugo Andersson.

Es ist klar, daß — von einem statistischen Gesichtspunkte aus — die größeren Körner empfindlicher sind als die kleineren.

Messungen an anderen Emulsionen haben die vom Verfasser vertretene Ansicht bestätigt, daß innerhalb ein und derselben Emulsion, vorausgesetzt, daß sie nicht eine Mischung von verschiedenen ist, — eine bestimmte Beziehung zwischen Empfindlichkeit und Korngröße besteht —, daß die größeren Körner stets empfindlicher sind als die kleineren.

Wir können nicht sagen, wie dieser Einfluß der Korngröße auf die Empfindlichkeit zu erklären und für die Tatsache verantwortlich zu machen ist, daß, obgleich die Wahrscheinlichkeit für ein größeres Korn, entwickelbar zu werden, größer ist als bei einem kleineren, doch beim Vergleich zweier individueller Körner sich herausstellt, daß man nicht angeben kann, ob sich das kleinere oder das größere als empfindlicher erweist, d. h. welches von beiden nach einer bestimmten Belichtungszeit entwickelbar geworden sein wird. Erst kürzlich wurde der Verfasser in die Lage versetzt, den Weg zu finden, um dieses Geheimnis zu lösen. Indem er die Entwicklung in verschiedenen Stadien studierte und zwar so, daß er ein und dieselben Körner im dunkelroten Lichte mikrophotographierte, fand er, daß die *Entwicklung an diskreten Punkten des Bromsilberkornes einsetzt* und von diesen Punkten fortschreitet, indem das ganze Korn in Silber umgewandelt wird. Das Vorhandensein nur eines solchen Ausgangspunktes im Korn ist ausreichend, um es vollständig entwickelbar zu machen. Im Falle normaler Exposition waren diese Ausgangspunkte oder *Zentren*, wie er sie jetzt nennt, wenig zahlreich. Eine Methode, diese Zentren zu zählen, wie sie *nach einer sehr kurzen Entwicklung* erschienen, wurde ausgearbeitet. Eine Einkornschichtplatte wurde belichtet, kurz entwickelt, mikrophotographiert, fixiert und wiederum mikrophotographiert. Die erste Platte gibt uns das praktisch unveränderte Bromsilberkorn (Abb. 53 A) nach sehr kurzer Entwicklung. Die zweite Platte zeigt eine Anzahl Punkte — die ersten Spuren der Entwicklung —, die die Lage der Zentren anzeigt (Abb. 53 B). Diese Punkte sind nur gelegentlich auf der ersten Platte sichtbar wegen der optisch trübenden Wirkung des stark lichtbrechenden Bromsilbers. Durch Übereinanderlegen der zwei Platten und Herstellung einer Kopie dieser Kombination erhalten wir eine Wiedergabe der Zentrenverteilung (Abb. 53 C). Um die Platten genau übereinanderlegen zu können, habe ich kürzlich das Verfahren eingeschlagen, die Emulsion mit einer Spur von fein verteiltem, gereinigtem Asbest zu vermischen. Solche mi-



A B C

Abb. 53

Svedbergs Methode der Darstellung der Belichtungszentren im Bromsilber.

kroskopischen Fasern ergeben recht gute Bezugslinien und werden weder durch Entwicklung noch durch Fixage verändert. Ein Teil

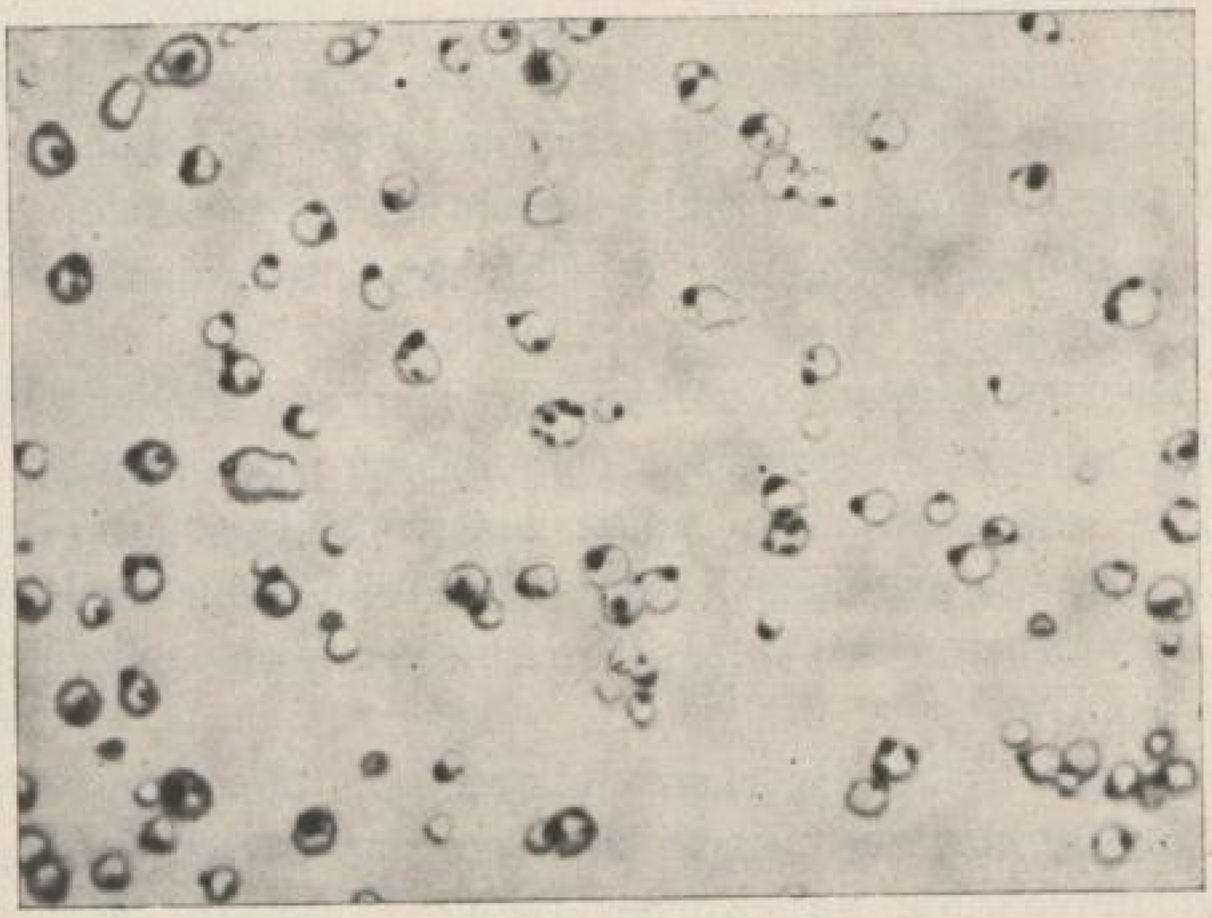


Abb. 54

Bromsilber mit Belichtungszentren nach The Svedberg.

einer Vergrößerung einer solchen Platte stellt Abb. 54 dar. Für die Entwicklung wurde Eisenoxalat ohne KBr-Zusatz verwendet.

Eine statistische Untersuchung der Zentrenverteilung gab das interessante Resultat, daß innerhalb jeder Größenklasse von Bromsilberkörnern diese nach dem Wahrscheinlichkeitsgesetze verteilt sind, oder mit anderen Worten, die Wahrscheinlichkeit, eine bestimmte Zahl (n) von Zentren innerhalb eines Kornes zu finden, wurde durch die wohlbekannte Wahrscheinlichkeitsformel dargestellt:

$$\frac{e^{-v} \cdot v^{-n}}{n!} \qquad (1)$$

Jedes Korn, das ein oder mehrere Zentren erhalten hat, ist vollständig entwickelbar. Der Prozentsatz entwickelbarer Körner P einer bestimmten Größenklasse wird also von der einfachen statistischen Formel beherrscht:

$$P = 100\,(1 - e^{-v}) \qquad (2)$$

wo e^{-v} die Wahrscheinlichkeit darstellt, daß ein Korn kein Zentrum enthält.

So ist die zufällige Verteilung von Zentren für die Tatsache verantwortlich zu machen, daß wir bei der Betrachtung von zwei individuellen Körnern gleicher Größe nicht voraussagen können, ob eines oder eventuell welches von ihnen nach einer gewissen Exposition entwickelbar sein wird. Ob die entwickelbaren Zentren in den Körnern schon vorher in Form von besonders lichtempfindlichen Punkten vorhanden sind, oder ob ihre Zahl und Lage in einem Korn ganz von dem Lichte allein bestimmt wird, eventuell durch die zufällige Verteilung der Lichtquanten, das können wir noch nicht angeben.

In Übereinstimmung mit dem Experimente finden wir nach Formel (2), daß für eine gewisse Größenklasse praktisch alle Körner entwickelbar geworden sind, selbst bei verhältnismäßig geringen Werten von v. So ist beispielsweise bei einer durchschnittlichen Anzahl von Zentren = 3 der Prozentsatz von entwickelbaren Körnern = 95.

Bestimmungen der Durchschnittszahl von Zentren v für verschiedene Größenklassen in derselben Emulsion hatten das Ergebnis, daß v mit der Größe des Kornes steigt. Deshalb wurde ich zu der Annahme geführt, daß in der Regel alle Körner ein und derselben ungemischten Emulsion aus demselben Halogensilbermaterial mit derselben Lichtempfindlichkeit aufgebaut sind, wobei die größeren Körner nur deshalb empfindlicher sind als die

kleineren, weil bei einem größeren Korn die größere Wahrscheinlichkeit vorhanden ist, ein oder mehrere entwickelbare Zentren zu enthalten. Um diese Annahme zu prüfen, erwies es sich als notwendig, ausfindig zu machen, ob die entwickelbaren Zentren durch das ganze Volumen des Kornes verteilt sind und durch die Entwicklung affiziert werden, oder ob sie nur in der Nähe der Oberfläche des Kornes verteilt oder wenigstens dem Entwickler nur in diesen Teilen des Kornes zugänglich sind. Um die Komplikationen zu vermeiden, die durch die Inhomogenität der Lichtwirkung in den Körnern hervorgebracht werden, wurden als strahlende Energie Röntgenstrahlen für diese Messungen benutzt. In diesem Falle ist die Absorption so schwach, daß die photochemische Wirkung — sie mag sekundären X-Strahlen oder sekundären Kathodenstrahlen zuzuschreiben sein — praktisch konstant durch die ganze Masse des Kornes hindurch ist. Es wurde gefunden, daß die Durchschnittszahl der Zentren, berechnet nach dem Prozentsatz entwickelbarer Körner mit Hilfe der Formel (2) der Oberfläche des Kornes proportional ist. Dieses Resultat zeigt, daß bei normaler Entwicklung nur die Zentren in der Oberflächenschicht des Kornes den Prozentsatz entwickelbarer Körner bestimmen.

Um eine direkte Antwort auf diese Frage zu erhalten, habe ich kürzlich folgenden statistischen Versuch angestellt: Eine Anzahl von Mikrophotogrammen des Typus, der in Abb. 52 gezeigt wurde, wurde aus dem angegebenen Grunde mit X-Strahlen hergestellt. Die klarsten Partien wurden ausgesucht und bei starker Vergrößerung geprüft. Eine Reihe von Kreisen wurden auf einem Papier gezogen und das Bild eines jeden der Haloidkörner, das ein entwickelbares Zentrum enthielt, mit einer dieser Kreise zusammengestellt und die Stellung eines jeden entwickelbaren Zentrums auf dem Papier angemerkt. Auf diese Weise hatte ich die Stellung von 244 Zentren auf 6 Kreisen bezeichnet. Mit Hilfe eines gewöhnlichen photographischen Vergrößerungsapparates wurden die sechs Kreise auf dieselbe Größe reduziert und alle auf dieselbe Fläche gedruckt. Ein innerer Kreis wurde gezogen mit dem halben Radius des äußeren und die Zahl der Zentren außerhalb und innerhalb dieses Kreises gezählt. Die gefundenen Werte waren bzw. 212 und 32. Also ist das Verhältnis der Zentrenzahl auf beiden Seiten der Grenzlinie 6,6. Nun ist es leicht, das Verhältnis zu berechnen, das in beiden Fällen zu erwarten ist, nämlich, wenn die Zentren gleich-

mäßig auf der Oberfläche der Kugel oder durch das ganze Volumen einer Kugel verteilt sind. Im ersteren Falle ist das Verhältnis $\frac{\sqrt{3}}{2-\sqrt{3}}$ oder ungefähr 6,5, im zweiten $\frac{\sqrt{3}}{{}^8/_3-\sqrt{3}}$ oder ungefähr 1,9. Der experimentelle Wert 6,6 ist in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Werte für die Oberflächenverteilung.

Es ist also klar, daß selbst wenn die Strahlendichtigkeit durch das ganze Korn hindurch konstant ist, doch nur die Oberflächenschicht bei der gewöhnlichen Entwicklung in Frage kommt. Dies bedeutet, daß das Schicksal eines gewissen Bromsilberkornes — ob es nun von einem Entwickler von gewissen Reduktionspotential entwickelt wird oder nicht — gänzlich von seiner Oberflächenschicht bestimmt wird. Wenn das Korn ein oder mehrere Zentren an der Oberfläche enthält, so setzt die Reduktion an diesen Stellen ein und da der Reduktionsprozeß fortschreitet, so werden Zentren im Inneren des Kornes — wenn solche tatsächlich existieren — natürlich auch in Wirksamkeit treten. Dies ist jedoch nur von nebensächlicher Bedeutung, da es die Entwicklungsfähigkeit des Kornes nicht beeinflußt.

Wir haben versucht, festzustellen, ob Zentren durch das ganze Korn hindurch entstehen, wenn sie einer durchdringenden Röntgenstrahlung ausgesetzt werden und es scheint, als ob dies der Fall ist, nämlich daß die Entstehung einer Störung im Kristallgitter oder eines Zentrums, das genügt, als Ausgangspunkt für die Reduktion zu dienen, nicht auf die Oberfläche des Bromsilberkristalles beschränkt ist, aber einen schlüssigen Beweis konnten wir nicht hierfür erbringen.

Wenn unsere Annahme von der Gleichförmigkeit des Halogensilbermaterials aller Körner ein und derselben Emulsion richtig ist, so muß eine Beziehung zwischen der Empfindlichkeit der verschiedenen Größenklassen 1, 2 .... der Körner bestehen, so daß folgende Gleichung erfüllt ist:

$$\left.\begin{array}{l} P_1 = 100\ (1 - e^{v-1}) \\ P_2 = 100\ (1 - e^{-v2}) \\ \ldots\ldots\ldots\ldots \\ {}^{v1}/_{a1} = {}^{v2}/_{a2} \ldots\ldots\ldots = c \end{array}\right\} \quad (3)$$

wo P_1, P_2 .... der Prozentsatz entwickelbarer Körner, v_1, v_2 .... die durchschnittliche Zahl der Zentren pro Korn, a_1, a_2 .... die Oberflächen der Körner und c die Durchschnittszahl der Zentren pro cm^3 Kornoberfläche sind.

Für die Serien von Messungen, die von Herrn Andersson ausgeführt worden und im Diagramm Abb. 52 zusammengestellt sind, konnten die Oberflächen der Körner ziemlich genau gemessen werden, da die Körner praktisch kugelig an Gestalt waren und die Konstante c daher für Körner verschiedener Größe und für verschiedene Expositionen berechnet werden konnte. In Tabelle 1 sind einige der erhaltenen Werte zusammengestellt: $v/a = c$ ist gut konstant.

Tabelle 1.

Einheitsexposition = I = 1 sek. bei 100 cm Entfernung von der glühenden Kugel einer 30-normalkerzigen „Pointolit"-Lampe[1]).

Durchschnittsoberfläche eines Kornes (a)	Exposition I = 1,0			Exposition I = 1,56		
	P	v	$v/a = c$	P		$v/a = c$
$24 \cdot 2 \cdot 10^{-9}$ cm²	38,5	0,48	$20 \cdot 10^6$	61	0,94	$39 \cdot 10^6$
$46 \cdot 5 \cdot 10^{-9}$	56	0,82	$18 \cdot 10^6$	85	1,90	$41 \cdot 10^6$
$78 \cdot 1 \cdot 10^{-9}$	77	1,47	$19 \cdot 10^6$	92	2,59	$33 \cdot 10^6$

Wir sind nun in der Lage, die Empfindlichkeit des Halogensilbermaterials einer Emulsion zu definieren; sie wird gemessen

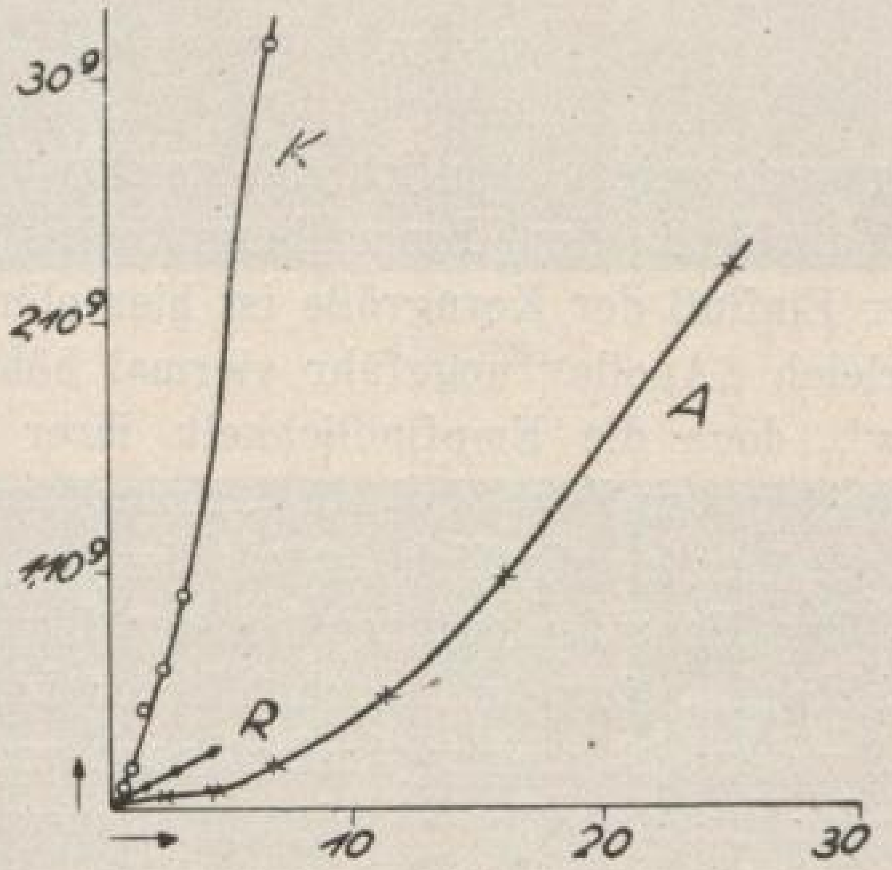


Abb. 55.

durch die durchschnittliche Zahl entwickelbarer Zentren c pro cm³ der Kornoberfläche. Ein Diagramm, das die Beziehung zwischen c und der Exposition darstellt, zeigt wohl in der besten bisher be-

1) Eine in England viel benutzte Wolframbogenlampe. (Anm. von L.-C.)

kannten Weise die Lichtempfindlichkeits-Eigenschaften einer Emulsion unabhängig von der Größe ihrer Körner. In Abb. 55 sind solche Kurven gezogen, die sich auf die oben erwähnte Renwick-Emulsion (R), eine feinkörnige photomechanische Platte „Apollo“ (A) und eine wenig empfindliche photomechanische Emulsion „Kranz“ (K) beziehen.

In Abb. 56 ist die Kurve für die Renwick-Emulsion in größerem Maßstabe dargestellt.

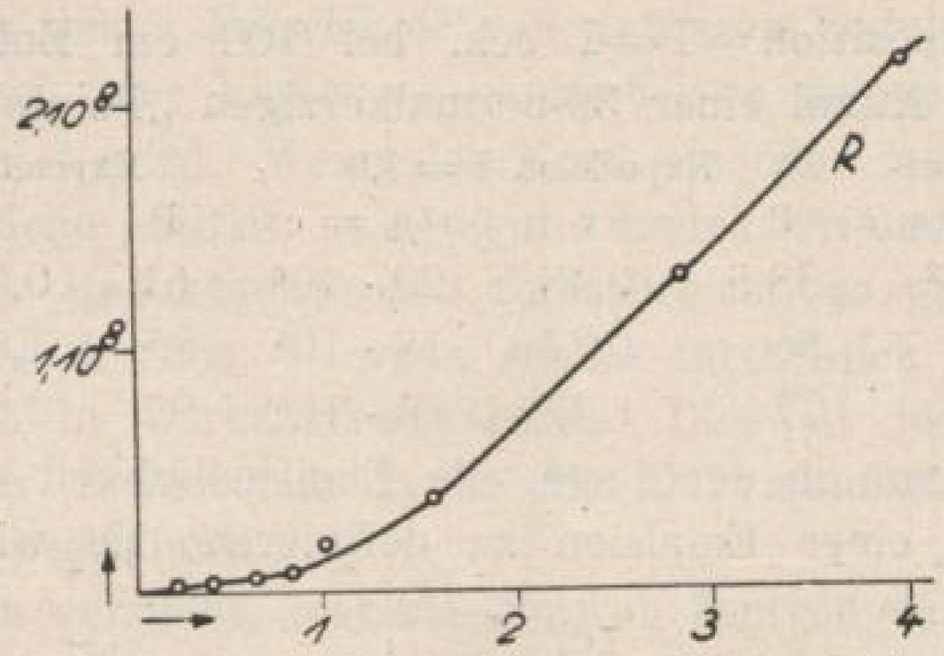


Abb. 56.

Diese Diagramme zeigen deutlich die großen Unterschiede in der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbermaterials verschiedener Emulsionen. Der Einfluß der Korngröße ist hier eliminiert und wir sehen, daß, obgleich „Apollo“ ungefähr viermal höher empfindlich ist als „Kranz“, doch die Empfindlichkeit ihrer Halogensilbermaterialien umgekehrt sind, so daß die „Kranz“ in ihrem Bromsilber viele Male höher empfindlich ist als das „Apollo“-Material. Nun ist es eine der Hauptforderungen bei der Plattenfabrikation, Emulsionen mit kleinem Korn und noch höherer Lichtempfindlichkeit zu erzielen, und es ist meiner Ansicht nach von Interesse, an diesen Kurven zu sehen, daß diese Forderung keineswegs im Widerspruch zu den experimentellen Resultaten steht, soweit diese erreicht wurden. Das vom Verfasser angenommene System der Messung der Lichtempfindlichkeit gibt dem Emulsionsfabrikanten eine Methode in die Hand, die Empfindlichkeit seines Materials unabhängig von der Korngröße zu beurteilen und kann daher von einigem Werte sein bei der Auffindung von Emulsionen mit neuen und wünschenswerten Eigenschaften.“

Neue röntgenographische Untersuchungen über den photographischen Prozess.

P. P. Koch und seine Mitarbeiter haben vor kurzem in grundlegenden Arbeiten die neue röntgenographische Untersuchungsmethode nach Debye-Scherrer auf den photographischen Prozeß zur Anwendung gebracht. Wir verdanken Herrn Prof. P. P. Koch das nachstehende Referat mit den Abbildungen 57—59.

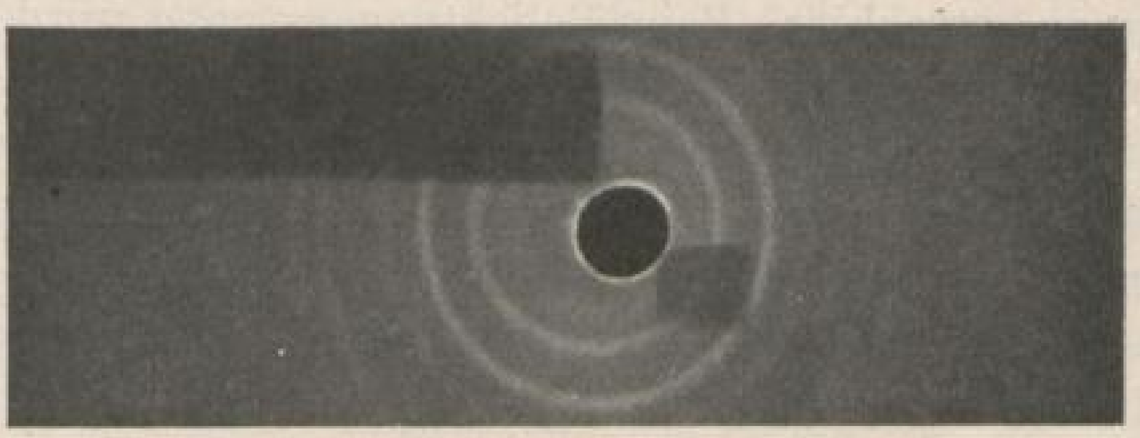


Abb. 57.

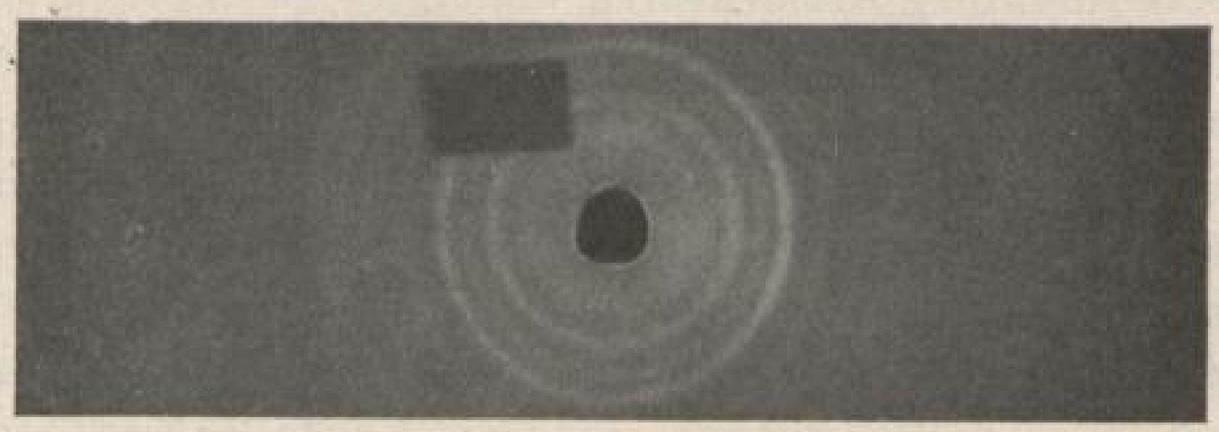


Abb. 58.

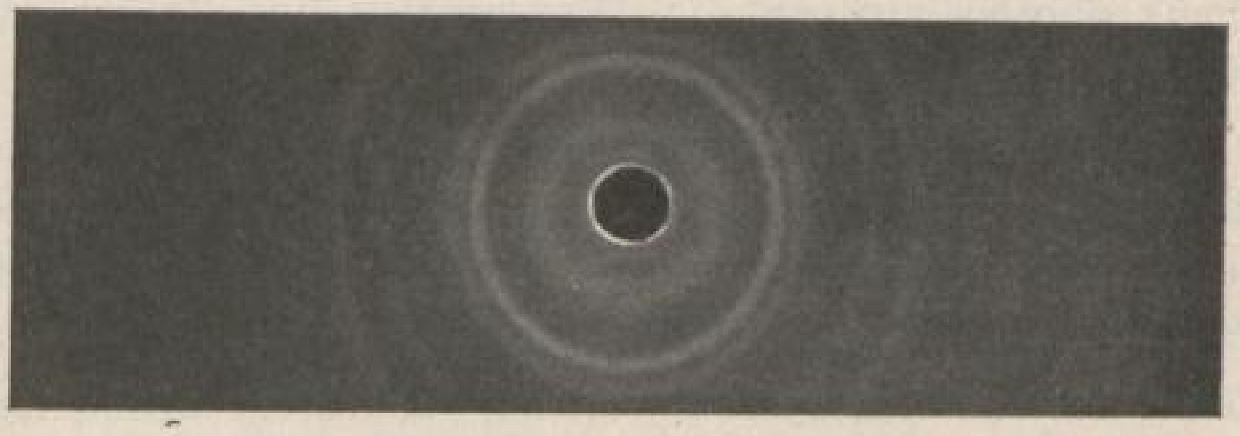


Abb. 59.

Die Entwicklung der physikalischen Experimentiertechnik bietet die Möglichkeit, neben den chemischen Methoden, die es gestatten, aus dem Verhalten des latenten Bildes gegen chemische Reagenzien Rückschlüsse auf dessen Natur zu ziehen, die Frage nach dem

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Wesen des latenten Bildes gleichzeitig von einer ganz anderen Seite anzufassen.

Als Arbeitshypothese kann man etwa die z. B. von Winther[1]) ausgesprochene Anschauung zugrunde legen, daß es sich bei der Entstehung des latenten Bildes im photographischen Prozeß um eine Art inneren lichtelektrischen Prozeß handelt.

Nach röntgenographischen Untersuchungen von Wilsey[2]) muß man nämlich das Raumgitter des Bromsilbers als ein Ionengitter vom Kochsalztypus betrachten. Beim Belichtungsvorgang würde ein Elektron von einem negativen Bromion zu einem benachbarten positiven Silberion überspringen, so daß atomares ungeladenes Silber zurückbleibt, während das Brom entweichen kann. Das so entstandene Silber würde dann als Silberkeim im Sinne von Lüppo-Cramer wirken und die Entwickelbarkeit des ganzen Bromsilberkorns zu metallischem Silber vermitteln.

Die Prüfbarkeit dieser Anschauungen durch das physikalische Experiment ist dadurch gegeben, daß die Bildung der Silberkeime eine Zerstörung des Bromsilberraumgitters darstellt, die bei genügender Größe auf röntgenographischem Wege nachweisbar werden kann.

Das geeignetste Verfahren dafür stellt die Pulvermethode von Debye und Scherrer[3]) dar. Bei dieser sendet man durch das zu untersuchende Präparat, dem man passend eine Dicke von etwa 1 mm gibt, ein nadelförmiges Bündel von Röntgenstrahlen einer möglichst einheitlichen Wellenlänge. Sind die Kristallachsen der Pulverteilchen regellos im Raum verteilt, so entsteht auf einer hinter dem Präparat aufgestellten photographischen Schicht ein System von Ringen, aus deren Lage auf das Raumgitter des Pulverpräparates geschlossen werden kann.

Ein nach diesen Gesichtspunkten angestellter Versuch zeigt in der Tat, daß, wenigstens bei sehr intensiven Belichtungen, eine deutliche Veränderung am Ringsystem des Bromsilbers auftritt[4]).

Dies zeigen die folgenden Abbildungen 57—59.

Abb. 57 ist das Ringsystem von unbelichtetem Bromsilber einer technischen Trockenplatte. Die Wirkung der zur Aufnahme des Systems verwandten Röntgenstrahlung auf das Bromsilber ist, wie

---

1) Chr. Winther, Z. S. f. wiss. Phot. 9. 229. 1911.

2) R. B. Wilsey, Phil. Mag. 42. 462. 1921.

3) P. Debye u. P. Scherrer, Gött. Nachr. 1916. Sitzg. v. 4. Dez. 1915.

4) P. P. Koch u. H. Vogler, Ann. d. Phys. (IV). 77. 495. 1925.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

durch besondere Versuche gezeigt wurde, ohne Einfluß auf das erhaltene Bild. Die dunklen Stellen dienen zur Feststellung der Röntgenstrahlenabsorption im benutzten Präparat und sind hier ohne Interesse.

Abb. 58 zeigt das Ringsystem des Bromsilbers einer technischen Trockenplatte, nachdem diese mehrere Tage unter Natriumnitrit dem Licht der Sommersonne ausgesetzt gewesen war. Besonders typisch ist das Auftreten eines neuen Rings unmittelbar außerhalb des ersten scharfen Rings vom Zentrum aus gerechnet. Dieser Ring tritt, wenn auch weniger intensiv, auch dann auf, wenn die belichtete Platte nicht mit Natriumnitrit überschichtet ist.

In Abb. 59 schließlich sieht man das Ringsystem, das man erhält, wenn das stark belichtete Bromsilber der Abb. 58 auf dem üblichen Wege ausfixiert wird.

Es läßt sich leicht zeigen, daß das Ringsystem der Abb. 59 das des gewöhnlichen metallischen Silbers ist, wie es erstmals von Vegard[1]) untersucht wurde, und daß das Bild der Abb. 58 durch Überlagerung eines Bromsilber- und Silberringsystems gedeutet werden kann.

Damit ist erwiesen, daß wenigstens bei den benutzten intensiven Belichtungen sich in dem festen Bromsilber Silber in Kristallform abscheidet. Eine weitere Auswertung der Aufnahmen nach photometrischen Gesichtspunkten zeigte, daß durch die Belichtung bis zu 30% des vorhandenen Silbers ausgeschieden werden kann, und daß die Einzelsilberkriställchen mittlere Dimensionen haben, die größer sind als $24 \cdot 10^{-8}$ cm. Daraus ist zu schließen, daß die Ausscheidung des Silbers im Licht vermutlich so vor sich geht, daß das Silber sich an verhältnismäßig wenige, gleich im Anfang der Belichtung gebildete Keime ankristallisiert.

Das Chlorsilber verhält sich beim Belichten ähnlich wie das Bromsilber, beim Jodsilber dagegen war bei noch so intensivem Belichten kein Auftreten neuer Ringe zu beobachten.

Die vorstehenden Versuche werden ergänzt durch eine zweite Versuchsreihe, bei der mit Hilfe eines als Mikrowage verwandten Schwebekondensators nach Ehrenhaft-Millikan die Massenabnahme eines einzelnen Bromsilberkorns bei intensiver Belichtung gemessen wurde[2]), das seinerseits etwa 10^{-11} g (ein hundertmillionstel Milligramm) wog. Dabei wurde gefunden, daß derartige Körner

1) L. Vegard, Phil. Mag. 31. 83. 1916.
2) P. P. Koch u. Br. Kreiss, Z. S. f. Phys. 32. 384. 1925.

Massenverluste erleiden können, die bis zu 25% der Anfangsmasse gehen, was — als Bromabgabe gedeutet — einen Verlust von etwa 60% des Gesamtbroms im Korn entspricht. Das Brom verläßt dabei das Korn ungeladen. Ähnlich wie das Bromsilber verhält sich auch hier das Chlorsilber, während beim Jodsilber keine Massenänderungen beim Belichten zu konstatieren waren.

Es ist zu betonen, daß die mit beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse sich auf Belichtungen beziehen, die, verglichen mit den beim gewöhnlichen photographischen Prozeß benutzten, ungeheuer groß sind. Während es zurzeit aussichtslos zu sein scheint, das Schwebeverfahren so weit zu verfeinern, daß man mit ihm das latente Bild bei den genannten geringen Belichtungen fassen könnte, sieht die Sachlage bei den Röntgenverfahren weniger hoffnungslos aus. Denn es scheint durchaus möglich, die Röntgenuntersuchung auf Bromsilberkörner anzuwenden, die so klein sind, daß schon das durch einen einzigen lichtelektrischen Prozeß der oben vorausgesetzten Art entstandene Silberatom einen merklichen Prozentsatz der Gesamtkornmasse ausmacht.

Schließlich ist vielleicht noch darauf hinzuweisen, daß die Anwendung des Debye-Scherrer-Verfahrens auf das Silber normal belichteter und dann entwickelter und fixierter photographischer Schichten zu dem Ergebnis geführt hat, daß dieses sich beim Entwickeln mit dem normalen Raumgitter des metallischen Silbers abscheidet [1]).

Die Beziehungen zwischen Intensität des Röntgenlichtes und der photographischen Schwärzung einer Bromsilber-Gelatineplatte sind viel einfacher als beim gewöhnlichen Lichte, denn es gilt für jenes das einfache Bunsensche Reziprozitätsgesetz.

Trägt man die photographische Schwärzung als Funktion des Röntgenlichtes auf, so ergibt sich bis zu Schwärzungen von etwa dem Betrage 1,0 eine gerade Linie, d. h. für Röntgenstrahlen besteht kein sogenannter Schwellenwert im Sinne des Schwarzschildschen Belichtungsgesetzes für gewöhnliches Licht. (W. Friedrich und P. Koch, Annalen der Physik 1914, Bd. 45, S. 399.)

R. Glocker hatte festgestellt, daß für Röntgenstrahlen das Bunsensche Gesetz gilt: „Die Schwärzung einer photographischen Platte ist gleich, wenn Lichtintensität und Belichtungszeit konstant bleibt.“ Die von Schwarzschild zuerst formulierte Abweichung dieses Gesetzes für gewöhnliches Licht gilt nicht für das Photographieren mit Röntgenstrahlen. (Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen 1922, Bd. 29, S. 107). Hierzu sei bemerkt, daß die Giltigkeit des Bunsenschen Gesetzes für heterogene Röntgenstrahlen bei Anwendung von Bromsilber-

1) R. Blunck u. P. P. Koch, Ann. d. Phys. (4) 77. 477. 1925.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Gelatineplatten zuerst von Krönke, Annalen der Physik 1914, Bd. 43, S. 687) nachgewiesen wurde.

Das Verhalten des intermitierenden Röntgenlichtes wurde von R. Blunck und P. P. Koch untersucht (Annal. d. Phys. 1925, Bd. 77, S. 477). Sie wiesen nach, daß für Röntgenstrahlen das alte Talbot-Gesetz gilt, welches in seiner Anwendung auf Röntgenlicht lautet: „Wenn eine Stelle einer photographischen Schicht von periodisch veränderlichem und regelmäßig in derselben Weise wiederkehrendem Röntgenlicht getroffen wird, so entsteht eine Schwärzung, welche jener Schwärzung gleich ist, die entstehen würde, wenn das während einer jeden Periode eintreffende Licht gleichmäßig über die ganze Dauer der Periode verteilt würde.

Direkt sichtbare Belichtungskeime im Bromsilber.

In neueren wissenschaftlichen Arbeiten über die photographische Platte, insbesondere von The Svedberg[1]), den Forschern des Kodak-Institutes[2]), sowie der British Photographic Research Association[3]), sind die Belichtungszentren des Bromsilbers der Gegenstand interessanter Untersuchungen gewesen. The Svedberg mikrophotographierte das Plattenkorn zuerst ohne Zutritt aktinischen Lichtes zum Präparate, d. h. im roten Lichte auf panchromatischer Platte, entwickelte sodann schwach an, fixierte und brachte das Bild der zurückbleibenden Spuren von Silber mit dem ersten Bilde in Deckung. So konnte er genauer studieren, wo sich die ersten Entwicklungsspuren bemerkbar machen und es zeigte sich, daß dies stets nur an der Kornoberfläche geschieht und zwar in der Art, daß bestimmte, vereinzelt angeordnete Zentren den Ausgangspunkt der Entwicklung bilden. Slater Price erwähnt a. a. O., daß schon vorher Chapman Jones sowie Hodgson sich mit ähnlichen Feststellungen beschäftigten und er selbst gibt diesbezügliche Mikrophotogramme von Toy wieder.

Jeder, der häufiger das Plattenkorn mikroskopisch betrachtet hat, wird nun auch wohl schon beobachtet haben, daß die Körner der Platte, die man zur mikroskopischen Untersuchung ruhig im Tageslichte vorbereiten und betrachten kann, ohne Störungen der äußeren Kristallgestalt durch die Belichtung zu veranlassen, doch oft schon ohne Entwicklung deutliche Punkte zeigen, die von der Belichtung herrühren. In dem Buche von A. P. H. Trivelli und

1) The Photogr. Journal, April und Juli 1922, s. das vorhergehende Kapitel.
2) Abr. Scientif. Publ. Eastman Kodak-Co. Research Labor. Vol. VII, 1923.
3) W. Clark, Transact. Faraday Soc. Vol. XIX, Part 2, Nov. 1924, S. 309. Slater Price, Journ. of The Royal Soc. of Arts 1924, Nr. 3746—3748.

S. E. Sheppard: „The Silver Bromide Grain of Photographic Emulsions“[1]) sieht man vereinzelt auch solche dunkle Flecke in den Kristallen photographischer Platten.

Bei einer Untersuchung im andern Zusammenhange[2]), bei der ich mir eine reine, d. h. jodsilberfreie Bromsilberemulsion herstellte, die zu ungewöhnlich großen und regelmäßig ausgebildeten Kristallen führte, traten diese direkt sichtbaren Belichtungszentren so deutlich und regelmäßig hervor, wie ich sie noch nie beobachtete und wie sie auch bei den üblichen Emulsionen, deren Korn im allgemeinen sehr viel kleiner ist, wohl nicht so deutlich zutage treten können.

Abb. 60 stellt das Korn ohne wirksame Vorbelichtung dar, d. h. das mikroskopische Objekt wurde ohne Zutritt von aktinischem

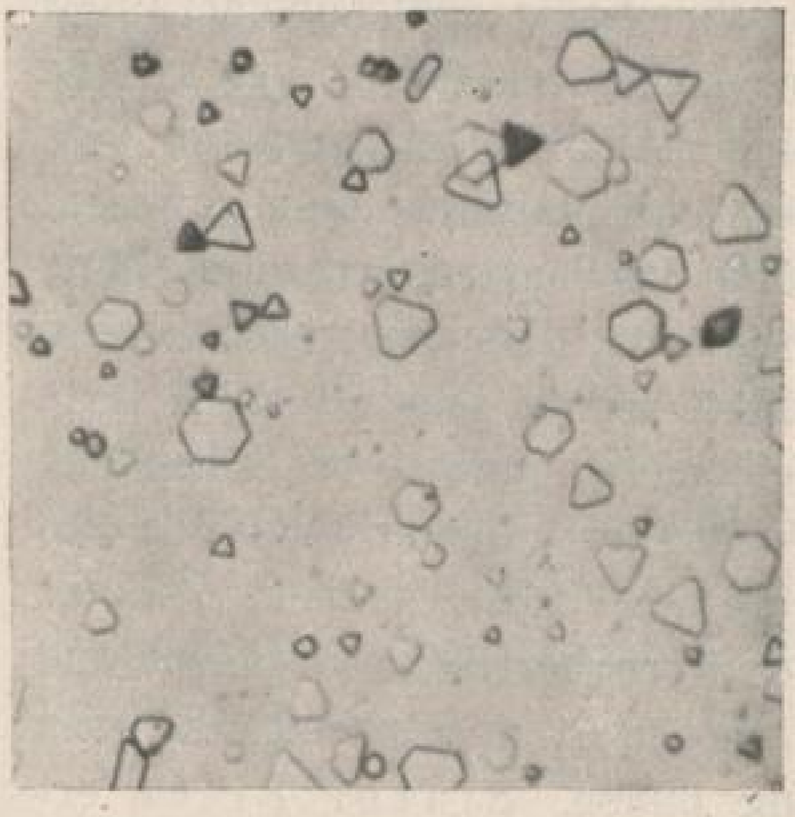


Abb. 60.

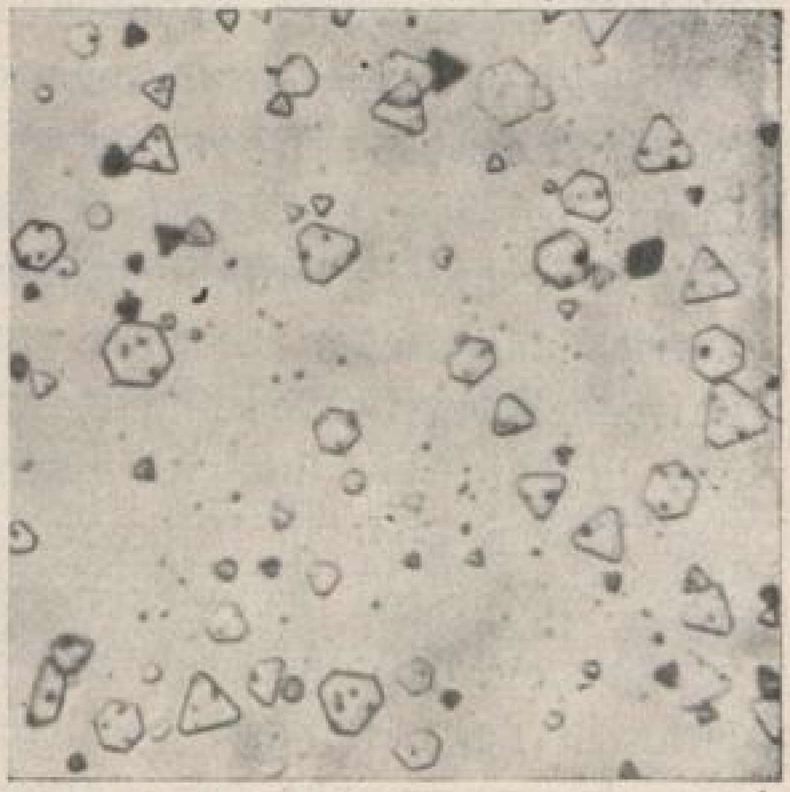


Abb. 61.

Direkt sichtbare Belichtungszentren im Bromsilber; Abb. 60 unbelichtet, Abb. 61 belichtet.

Lichte vorbereitet und geschützt durch ein intensives Gelbfilter auf orthochromatischer Platte bei 1300facher Vergrößerung mikrophotographiert. Abb. 61 zeigt das Präparat nach einer Vorbelichtung von $^1/_4$ Stunde mit 50kerziger Lampe und zwar bis auf eine geringe unbeabsichtigte Verschiebung an derselben Stelle wie Abb. 60. Man sieht hier ohne weiteren Hinweis, wie sich in den vorher reinen Kristallen infolge der Belichtung jeweils mehrere dunkle Stellen ausgebildet haben. Es sei hierzu noch erwähnt, daß bei der Herstellung der betreffenden Emulsion soweit wie mög-

1) Kodak-Co., Rochester N. Y. 1921, S. 75 u. 85.
2) Oben S. 14.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lich vermieden wurde, schon Reifungsreduktionskeime zu erhalten, d. h. das Präparat wurde aus der Emulsion entnommen, ehe diese noch dem weiteren Reduktionsprozesse durch längere Erwärmung unterworfen wurde. Es soll damit aber natürlich nicht gesagt sein, daß die sichtbaren Zentren nicht doch schon infolge vorhandener Reifungsreduktionskeime prädisponiert sein könnten.

Selbstverständlich geht die der Platte erteilte Belichtung weit über das für den normalen photographischen Prozeß erforderliche Maß hinaus, es ist aber wohl anzunehmen, daß auch das noch latente Bild sich in dieser Weise punktförmig an der Oberfläche der Bromsilberkristalle ausbildet. Allerdings schreibt C. E. K. Mees[1]), daß die von Trivelli a. a. O. abgebildeten direkten Belichtungszentren nicht den bei der Entwicklung sich zuerst bildenden Reduktionskeimen entsprächen.

Reine, aus ammoniakalischer Lösung gezüchtete Bromsilberkristalle werden nach Trivelli schon nach kurzer Belichtung in ihrem Gefüge zerrissen, ein Vorgang, den dieser Forscher in zwei interessanten Mikrophotogrammen (a. a. O. S. 83 und 84) darstellte und von denen das eine in Abb. 62 wiedergegeben ist.

Die vorstehenden Beobachtungen stehen im Einklang mit den interessanten Forschungen von R. Lorenz und seinen Schülern. Lorenz und K. Hiege[2]) stellten neue Untersuchungen über Metallnebel an und zwar über den Belichtungsvorgang in festem Silberchlorid und Silberbromid. In optisch leeren Silberchlorid- und Silberbromidkristallen werden durch Belichtung ultramikroskopisch sichtbare kolloide Silberteilchen gebildet, die den durch direkte Nebelung mittelst Metall erhaltenen gleichen. Bei weiterer Belichtung vergrößern sich die Teilchen in dem zunächst gebildeten feinen Nebel; ebenso vergrößern und vergröbern sie sich nach abgebrochener Belichtung durch Erwärmen auf Kosten des sie umgebenden Nebels. Diese Ergebnisse bestätigen die Silberkeimtheorie für das latente photographische Bild, das aufzufassen ist als ein Nebel von äußerst feinen metallischen Silberteilchen in dem betreffenden Halogensalz.

Der Liebenswürdigkeit des Herrn A. P. H. Trivelli in Rochester verdanke ich das Mikrophotogramm in Abb. 62, das die

1) Phot. Ind. 1924, S. 482.
2) Eders Jahrb. 1915—1920, S. 279.

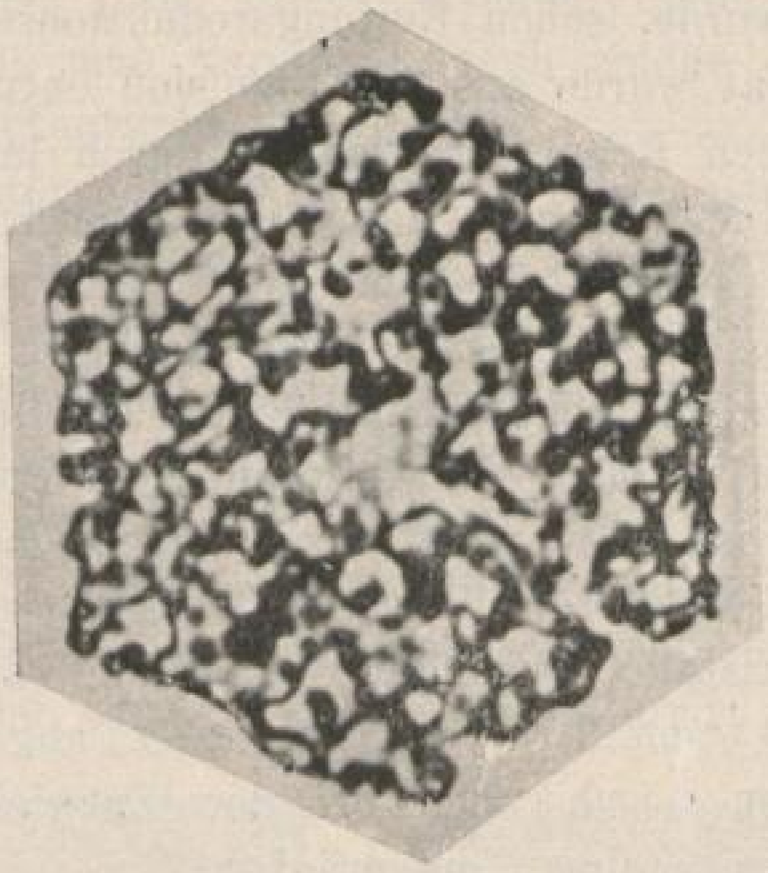


Abb. 62.
Direkte photochemische Zersetzung eines Bromsilber-Kristalles nach Trivelli und Sheppard. Vergr. 2500fach.

photochemische Zersetzung auf den Oktaeder-Oberflächen von Bromsilberkristallen bei 2500facher Vergrößerung darstellt.

Besonders interessant sind auch die Beobachtungen von Trivelli und Sheppard[1]), daß bei der weitergehenden photo-

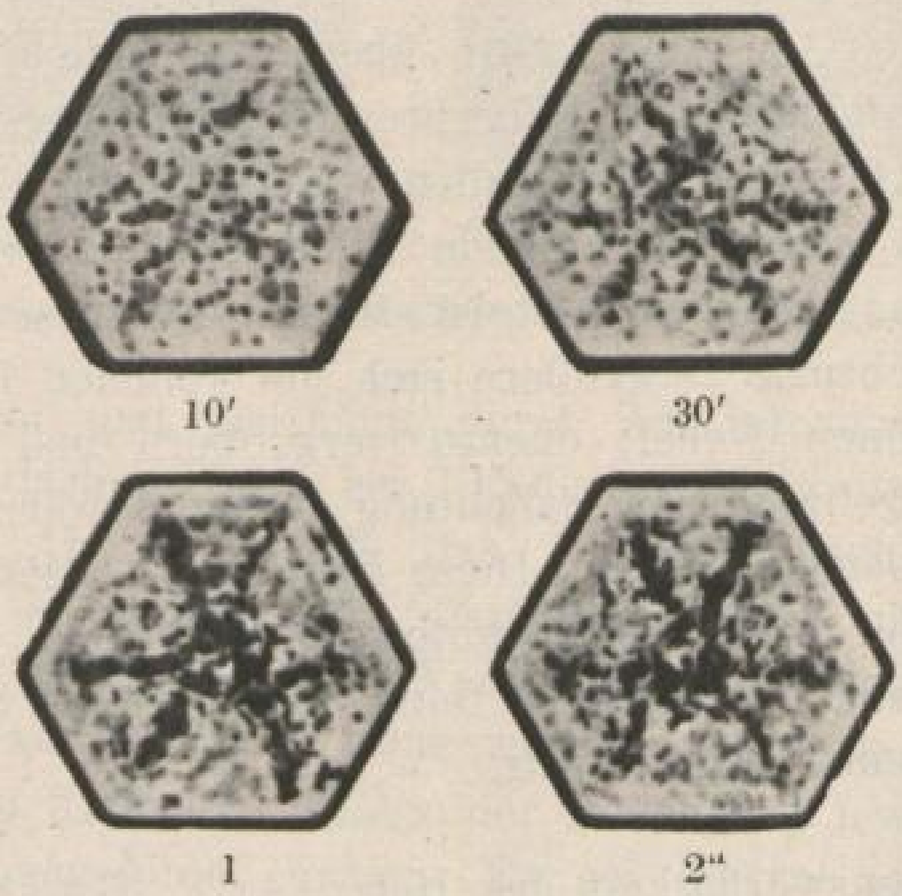


Abb. 63.
Photochemische Zersetzung von Bromsilberkristallen nach Trivelli und Sheppard. Man beachte den vektorialen Charakter der Zersetzung.

1) Kodak-Berichte, Bd. VII (1923), S. 84.

chemischen Zersetzung von Bromsilberkristallen die Silberabscheidung einen vektorialen Charakter annimmt. Die vier mir von Herrn Trivelli gütigst überlassenen Mikrophotogramme in Abb. 63 zeigen diese Zersetzung des Bromsilbers bei 1000facher Vergrößerung nach Belichtungszeiten von 10 Min., 30 Min., 1 und 2 Stunden. Obgleich das Wachstum des Silbers diskontinuierlich vor sich geht, bilden sich doch außerordentlich deutliche radiale Anordnungen nach den Richtungen des größten Kristallwachstums aus.

Nach Privatmitteilungen von Trivelli beobachtete dieser Forscher bei den oben besprochenen Untersuchungen auf ein und demselben Kristalle polychrome Zersetzungen.

Die Becquerelschen Phänomene. (Lüppo-Cramer 1909).

M. Edmond Becquerel[1]) war der erste, der bei Untersuchungen über die Wirkung des Sonnenspektrums auf photographische Schichten (1840) beobachtete, daß das latente Lichtbild auf einer Daguerreotypplatte durch gelbe und rote Strahlen direkt sichtbar hervorgerufen werden und daß auch ein zu kurz exponiertes Bild bei nachfolgender Entwicklung im Quecksilberdampf gekräftigt werden konnte, wenn man das Bild vor der Entwicklung unter rotem Glase nachbelichtete. Gaudin[2]) war dann wohl der erste[3]), der die interessante Beobachtung in die Praxis einführte. In einem kleinen praktischen Handbuche von Gaudin und Lerebours[4]) findet man auch schon ein besonderes Kapitel: „Usage des Verres de Couleur", in dem angegeben wird, daß man für die „Fortsetzung" der Lichtwirkung, wenn man auf reinem Jodsilber arbeitete, ein gelbes, bei Jodbromsilber dagegen ein rotes Glas benutzen solle.

Die Wirkung der „erregenden" Strahlen bei Jodsilber ist offenbar in analoger Weise zu verstehen wie die „optische Sensibili-

1) Becquerel, La Lumière, ses causes et ses effets. Paris 1868, Bd. II S. 76, 90, 176 usw. Nach den dort zitierten Originalpublikationen stammt die Entdeckung der Rayons continuateurs aus dem Jahre 1840.

2) Comptes rendus. Bd. 12, S. 862, 1060, zitiert nach Becquerel, l. c., S. 77.

3) Vgl. auch Robert Hunt, Researches on Light. London 1854, S. 359.

4) Gaudin et Lerebours, Derniers Perfectionnements apportés au Daguerreotype. Paris 1841, S. 29.

sierung" durch kolloides Silber, sei es nun, daß man die Silberhaloide direkt mit Silber „anfärbt"[1]) oder daß man, wie in der alten Photochromie üblich, das Chlorsilber zuerst vorbelichtet, wobei man das direkt farbige und farbenempfindliche sogenannte Silberchlorür erhielt. Becquerel hatte bei Chlorsilber gefunden, daß dieses nach einer kurzen Vorbelichtung im Tageslichte zu seinem ursprünglichen spektralen Empfindlichkeitsmaximum zwischen G und H noch ein zweites zwischen D und E erhielt. Diese Erscheinung erklärte schon H. W. Vogel[2]) dadurch, daß Chlorsilber durch Annahme der violetten Farbe im Lichte die Fähigkeit erhalten hat, gelbes und gelbrotes Licht stärker zu absorbieren und daß infolgedessen die anfangs unwirksamen Strahlen aktiv werden. Zenker[3]) weist auch schon darauf hin, daß die Wirkung der Becquerelschen Rayons excitateurs bei Jodsilber in einer derartigen optischen Sensibilisierung bestehe, wenn auch die direkte Veränderung des Jodsilbers nur eine sehr minimale sei.

Es ist eigentümlich, aber durch die historische Entwicklung zu verstehen, daß das interessante Becquerelsche Phänomen bis in die neuere Zeit fast ganz in Vergessenheit geraten war, ja daß es überhaupt bezweifelt wurde. Durch die Einführung der Bromsilbergelatineplatte schwand eben das Interesse für die älteren Verfahren und da, wie wir sehen werden, sich jene Phänomene bei der modernen photographischen Platte nicht ohne weiteres wieder vorfinden, so hatte auch die wissenschaftliche Literatur die Rayons excitateurs und continuateurs aus ihrem Arbeitsprogramm fallen lassen. Vorausgreifend will ich bemerken, daß neuere Untersuchungen die Angaben Becquerels und seiner Nachfolger in allen Hauptpunkten bestätigt haben und zu hoffen steht, daß jene alten Arbeiten wieder zu Ehren gelangen.

Anschließend an seine Untersuchungen über die Wirkung der Röntgenstrahlen auf die photographische Platte unterwarf 1907 M. P. Villard[4]) die Becquerelschen Untersuchungen, soweit sich diese auf Brom- und Chlorsilber beziehen, einer erweiternden Bearbeitung. Wir kommen hierauf später zurück.

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. Dresden 1908, S. 100.

2) Zitiert nach Eder, Chemische Wirkungen des farbigen Lichtes. Wien 1879, S. 11.

3) W. Zenker, Lehrbuch der Photochromie, Neuausgabe von B. Schwalbe, Braunschweig 1900, S. 34.

4) Journal de Physique 1907, S. 359.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das Becquerelsche Phänomen zeigt sich in schönster Weise auf Jodsilber-Gelatineplatten. Derartige Schichten erhält man, wie ich früher beschrieben habe[1]), am besten, wenn man die Emulgierung nicht in Gelatine, sondern in Gummi arabicum vornimmt und erst später Gelatine zufügt. Diese Schichten haben[2]) ein scharfes Maximum der spektralen Empfindlichkeit bei G, nach genauen an den von mir hergestellten Platten von Erich Lehman[3]) vorgenommenen Messungen bei 434 $\mu\mu$. Stellt man auf diesen Platten ein latentes Bild her, z. B. durch Exposition unter der Chapman-Jones-Skala bei 10—30 Sekunden diffusen Tageslichtes, legt die Platte im Kopierrahmen unter eine Gelbscheibe (Tartrazin-Gelatine), so erscheint im Tageslichte, durch das gelbe Glas hindurch bis in alle Details deutlich sichtbar, das Bild in kurzer Zeit und erhält in 10—20 Minuten, zumal auf Platten, die durch Nitrit sensibilisiert wurden, eine recht erhebliche Deckung. Die Farbe solcher Bilder ist grünlichgrau, in der Durchsicht bemerkt man in den am stärksten veränderten Feldern manchmal eine rote Färbung. Die Sensibilisierung mit Nitrit ändert im Prinzip nichts an der Erscheinung, die photochemische Veränderung erfolgt nur rascher. Dieselbe „Entwicklung“ des latenten Jodsilberbildes erfolgt bei der Belichtung unter rotem Glase (Massivrubinglas“), nur nicht so rasch. Schon Gaudin und Lerebours[4]) empfehlen das gelbe Glas mehr als das rote zur „Fortsetzung“ der Lichtwirkung, weil man den Vorgang durch die gelbe Scheibe bequemer beobachten kann. Auch unter grünen Gläsern verschiedener spektraler Absorption erhält man das Becquerelsche Phänomen, nicht aber unter blauen Scheiben. Ob die erste Belichtung im weißen Lichte oder unter blauen Scheiben erfolgte, war ohne erkennbaren Einfluß.

Auch bei nachfolgender (physikalischer) Entwicklung tritt eine ganz beträchtliche „Empfindlichkeitssteigerung“ ein, wenn man das latente Jodsilberbild einige Zeit unter gelbem Glase nachbelichtet. Man darf die Nachbelichtung aber nicht so weit treiben, daß auch schon das nicht vorbelichtete AgJ vom Lichte affiziert wird, da sonst bei der Entwicklung natürlich Schleier entsteht.

---

1) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 45.
2) Lüppo-Cramer, Eders Jahrbuch für 1903, S. 46.
3) Zeitschr. für physik. Chemie, LXIV, 1, S. 113.
4) L. c., S. 29.

1—2 Minuten (Tageslicht) genügten unter den sich mir darbietenden Verhältnissen.

Auch Jodsilber-Kollodium-„Badeplatten", die durch Eintrocknen nach dem Übergießen mit 1 prozent. Gummi arabicum-Lösung „präserviert" waren, zeigten die Wirkung der Rayons continuateurs sehr gut, wenn auch keineswegs besser als die Gelatineschichten. Auch Jodbromsilber-Kollodium mit einem für „nasse" Platten üblichen Bromsilbergehalt [1]) gab unter Tartrazinfilter das Becquerelsche Phänomen sehr gut. Gaudin und Lerebours geben an, daß, während man reine Jodsilberplatten unter gelbem Glase nachbestrahlen könne, man für Jodbromsilber-(Daguerreotyp-)Platten rotes Glas nehmen müsse. Es ist hier jedenfalls die durch den Bromidgehalt verbreiterte spektrale Empfindlichkeit der Schichten von Bedeutung. Jodbromsilber-Gelatineplatten mit je einem Äquivalent Ag J und Ag Br lieferten mir die Entwicklung des latenten Lichtbildes weder unter gelbem, noch unter rotem Glase. Es dürfte sich auch hier wohl nicht nur um rein chemische Verschiedenheiten in dem Haloidgehalt, sondern auch um den physikalischen Bau des Kornes handeln, wie sich das bei der Hervorrufung des latenten Röntgenstrahlenbildes durch Licht so auffällig zeigt [2]). Reine Bromsilberschichten, weder in Gelatine, noch in Kollodium, zeigten das Becquerelsche Phänomen nicht, in Übereinstimmung mit den Befunden Becquerels [3]) selbst und anderer Forscher seiner Zeit. Becquerel [4]) erhielt übrigens die „Action continuatrice" auch nicht auf Daguerreotypplatten, wenn diese nachträglich noch mit Brom behandelt waren, wie es in den späteren Zeiten der Daguerreotypie allgemein üblich war, um die Gesamtempfindlichkeit, wie auch die Empfindlichkeit gegen Grün zu steigern. Auch bei nachfolgender Entwicklung gaben reine Bromsilberschichten mir keinerlei Empfindlichkeitserhöhung, wenn eine Nachbelichtung unter rotem Glase eingeschaltet wurde.

Wie das latente Lichtbild wird auch das Röntgenstrahlenbild und das Bild des intermittierenden Funkenlichtes auf Jodsilber durch rotes oder auch gelbes Licht hervorgerufen. Gegen die X-Strahlen ist allerdings das Jodsilber außerordentlich wenig empfindlich; es war eine Bestrahlung von 15 Min. in größter Nähe der Müller-Röhre bei 9 Ampère und 65 Volt des Primärstromes erforderlich, um einen Eindruck zu erhalten, der sich unter rotem oder gelbem Glase deutlich erkennbar in die Erscheinung rufen ließ. Dieser Eindruck ließ sich dann auch physikalisch entwickeln (ohne vorhergehende Nachbelichtung).

Es verdient hier erwähnt zu werden, daß nach Becquerel [5]) die Action continuatrice bei Daguerreotypplatten schon unter-

1) Auf 5 Äquivalente Jodsalz 1 Aeq. Bromid; vgl. Eder, Handbuch der Photographie, II (2. Aufl., 1898), S. 221.

2) Vgl. Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie, Halle 1909, S. 27 u. f.

3) Becquerel, La Lumière, S. 94.

4) a. a. O., S. 90 und 177.

5) A. a. O., S. 176.

halb des Schwellenwertes eintritt, „pendant un temps inférieur à celui qui est nécessaire pour qu'elle fixe la vapeur de mercure.“ (S. hierzu S. 287.) Durch weißes Licht ließ sich auf Jodsilber-Gelatineplatten weder das latente X-Strahlenbild, noch das durch diffuses Funkenlicht entstandene Bild hervorrufen. Die direkten elektrischen Entladungen gaben die von mir früher[1]) beschriebene direkt sichtbare Strukturänderung auf Kollodiumtrockenplatten („nasse“ Platten mit verschiedenen „Präservativen“ eingetrocknet) besonders schön, weit intensiver als bei Gelatineplatten, einerlei ob reines Jod- oder Bromsilber verwendet wurde. Die hochglänzenden Entladungsstellen gaben ein sehr interessantes Hauchbild beim Anhauchen mit dem Atem; auch in der Durchsicht zeigten sich diese Hauchbilder besonders auffallend.

Während das latente Lichtbild auf Bromsilber durch Nachbelichtung mit den langwelligen Strahlen weder direkt hervorgerufen, noch für die nachfolgende Entwicklung verstärkt wird, zeigen die Röntgenstrahlen ihre erregende Wirkung im Sinne Becquerels auf Bromsilber sehr wohl. Allerdings konnte ich nicht feststellen, daß das latente X-Strahlenbild auf den für diese Art Versuche so besonders geeigneten Diapositivplatten durch rotes oder gelbes Licht besser hervorgerufen wurde als durch weißes oder blaues, zumal die hierbei auftretenden verschiedenen direkten Färbungen des Bromsilbers eine Deutung hier zur Unmöglichkeit machen, wohl aber zeigten hochempfindliche Platten, die bei kürzerer Bestrahlung mit Röntgenstrahlen noch keine „Entwicklung“ durch weißes Licht erkennen ließen, dieses Phänomen deutlich, wenn die latenten Bilder lange unter rotem, besser noch gelbem Filter belichtet wurden. Das latente Röntgenbild auf Diapositivplatten erfuhr hingegen eine ganz beträchtliche Action continuatrice bei nachfolgender gewöhnlicher Entwicklung, wenn die Platte nach der X-Bestrahlung noch 5—10 Minuten unter einer Massiv-Rubinglasscheibe im diffusen Tageslichte nachbelichtet wurde. Auf den von den Röntgenstrahlen nicht getroffenen Stellen hatte nach dieser Zeit das rote Licht noch nicht merklich gewirkt, dagegen war das X-Strahlenbild so stark gekräftigt, als ob es etwa 3—4mal länger bestrahlt worden wäre. Ein Originalnegativ, das dieses Phänomen illustriert, wurde dem V. Kongreß der Deutschen Röntgen-

---

1) Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie, Halle 1909, S. 52.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Gesellschaft zu Berlin am 18. April (1909)[1]) neben anderen Dokumenten dieser Untersuchungen vorgelegt. Auch auf der Internationalen Photographischen Ausstellung zu Dresden 1909 hatte ich diese Präparate der Besichtigung zugänglich gemacht.

Becquerel hatte gefunden, daß auch die Auskopierpapiere, d. h. Schichten, die außer Chlorsilber noch ein lösliches Silbersalz enthalten, durch eine Nachbelichtung unter gelbem oder grünem Glase bedeutend gekräftigt, beziehungsweise „entwickelt" werden können. Dieser Versuch gelingt bei jedem käuflichen Auskopierpapier und ist recht überraschend und lehrreich. Ich habe Phot. Korr. 1909 S. 580 Sensitometervergleiche und Phot. Rundschau 1913, S. 108 praktische Beispiele dazu beigebracht.

Wie Villard gefunden hat, gelingt der analoge Versuch auch bei Bromsilberplatten, wenn man diesen ein lösliches Silbersalz inkorporiert. Feinkörnige Schichten geben bessere Bilder als grobkörnige. Ich fand diese Versuche durchweg bestätigt, und erhielt auch dieselben Resultate, wenn anstatt mit dem Silbersalz die Bromsilberschicht mit Natriumnitrit oder Hydrochinon imprägniert wurde. Da die Bromsilberschichten bei Abwesenheit dieser Körper die „fortsetzende" Wirkung der längerwelligen Strahlen nicht geben, wie schon Becquerel und Villard fanden, so ist die Absorption des Halogens hier von entscheidender Bedeutung. Becquerel und Villard geben an, daß auch Chlorsilberschichten nur dann das Phänomen der fortsetzenden Wirkung geben, wenn lösliches Silbersalz zugegen ist; in dieser Beziehung ergaben meine Versuche an Chlorsilbergelatine, daß sehr feinkörnige (noch rot anlaufende) Emulsionen allerdings auch bei Abwesenseit eines Sensibilisators noch sehr stark die Erscheinung der Action continuatrice zeigen. Sobald allerdings die Chlorsilberemulsion sich in einem etwas höheren Reifungsstadium befindet (sie läuft dann blau an), tritt die fortsetzende Wirkung der weniger brechbaren Strahlen wieder nur bei Gegenwart eines Halogenabsorptionsmittels ein.

Villard hebt des weiteren hervor, daß die fortsetzende Wirkung der längerwelligen Lichtstrahlen auf das latente Bild von Brom- und Chlorsilber nicht zu konstatieren sei, wenn die Schicht in gewöhnlicher Weise dem Entwicklungsprozeß

1) Verhandlungen der Deutschen Röntgen-Gesellschaft, Bd. V; Photogr. Wochenblatt 1909, S. 169.

unterworfen wird. Meine Versuche ergaben, daß bei Anwendung eines sehr strengen Rotfilters und bei Benützung von Diapositivplatten wohl noch eine allerdings sehr schwache Action continuatrice zu beobachten ist, wenn die Schicht mit Nitrit oder Hydrochinon imprägniert war, doch blieb die Wirkung bei reinen Bromsilberschichten vollkommen aus. Mit der oben erwähnten außerordentlich starken Action excitatrice der Röntgenstrahlen bei Bromsilber kann diese zuletzt beschriebene schwache Wirkung des Lichtes jedoch in keiner Weise in Vergleich gestellt werden.

Seine Untersuchungen über die „umkehrende" Wirkung der längerwelligen Strahlen auf das latente Röntgenstrahlenbild hat Villard in einem weiteren Teil seiner Arbeit: „Sur les Actions chimiques de la Lumière"[1]) noch weiter fortgeführt. Er bezeichnet diese Erscheinungen mit Becquerel als Phénomènes de Destruction und hebt hervor, daß sie eine viel größere Rolle spielen als die Effekte der „Fortsetzung" (Continuation), indem sie nicht wie diese einen chemischen Sensibilisator voraussetzen. Eine erschöpfende Erklärung über den photochemischen Vorgang bei diesen interessanten Phänomenen hat Villard nicht gegeben, doch scheint mir, daß schon die älteren Forscher sich in dieser Beziehung auf einem richtigeren Wege befanden als ein großer Teil der späteren. Man vergleiche hierzu die Anschauungen von Herschel, Claudet, Becquerel, Poitevin u. a., die oben S. 195 wiedergegeben wurden.

Die Befunde Becquerels und Villards, daß Halogenabsorptionsmittel die Action continuatrice bei Chlor- und Bromsilber unterstützen, beziehungsweise überhaupt erst in die Erscheinung treten lassen, deuten im Verein mit der Tatsache, daß die Action destructive, die ja mit dem Phänomen der Solarisation im Gebiete der längerwelligen Strahlen zusammenfällt, durch jene Körper gehindert wird, auf eine gemeinsame Wurzel der Phänomene.

Wie Abney sagt, haben wir bei jeder Photographie der weniger brechbaren Strahlen mit einem kräftigen Beschleuniger der „Oxydation" zu kämpfen, wobei es sich allerdings nicht um die Oxydation durch den Luftsauerstoff handelt, wie Abney annahm, sondern um eine Regression des Prozesses, eine Wiedervereinigung des abgespaltenen Halogens mit dem durch die photochemische Reduk-

1) Journal de Physique 1907, S. 445.

tion des Halogensilbers gebildeten Silber. Das Grunderfordernis sowohl für die Action continuatrice wie für die Action destructive ist die Erregung einer Empfindlichkeit für die längerwelligen Strahlen durch die Rayons excitateurs, die kolloides Silber als optischen Sensibilisator liefern. Die Röntgenstrahlen und verwandte Energien sind nun aber ungleich besser als das gewöhnliche Licht geeignet, die Farbenempfindlichkeit des Bromsilbers bei nachfolgender Entwicklung zu wecken, wobei auf feinkörnigen Schichten die Wirkung als Action continuatrice, bei grobkörnigen dagegen als Action destructive sich äußert. Inkorporiert man den grobkörnigen Schichten starke Halogenabsorptionsmittel, so wird, wie die Solarisation im Blau, auch die Action destructive im Rot bei der Röntgenbestrahlung („Villard-Effekt") verhindert und es tritt wieder die Action continuatrice in die Erscheinung. Durch das gewöhnliche Licht läßt sich auf reinen Bromsilberschichten, wie wir oben sahen, keine Action excitatrice (bei nachfolgender Entwicklung) erreichen, sondern die Wirkung einer Vorbelichtung äußert sich hier lediglich als Action destructive in dem sogenannten Herschel-Effekt. Der Herschel-Effekt tritt auf gewöhnlichen ungefärbten Bromsilbertrockenplatten nur unter besonderen Umständen in die Erscheinung. Ich konnte ihn in früheren Jahren unter den gleichen Versuchsbedingungen, die den Villard-Effekt mit Leichtigkeit ergeben, überhaupt nicht erzielen, doch erhielt Schaum[1]) unter Anwendung eines Rotfilters und anderer Kautelen, die beim Villard-Phänomen nicht erforderlich sind, einen wirklichen Herschel-Effekt auf gewöhnlichen ungefärbten Platten. Auch Villard erzielte übrigens bereits einen Herschel-Effekt auf Trockenplatten unter Benutzung eines Rotfilters.

Es ist nicht uninteressant, hier einzuschalten, daß A. Gargam de Moncetz[2]) unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln der Apparatik auf Platten, die mit Röntgenstrahlen vorbestrahlt waren, außer der von Villard beschriebenen umkehrenden Wirkung des Lichtes im Ultrarot in dem Spektralbezirk von $\lambda = 920$ bis ungefähr 1350 wieder eine Action continuatrice konstatierte. Durch Vorbelichtung mit gewöhnlichem Lichte konnte Gargam de Moncetz diese Wirkung nicht erzielen, auch nicht bei sehr beträchtlichen Expositionen, woraus er schließt, daß eine speziell den X-Strahlen zukommende Wirkung vorliege.

---

1) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 1909, S. 400.

2) Compt rend. 1908, Bd. 146, S. 1022.

Schließt man den Entwicklungsprozeß aus, so ist auf Brom- und Chlorsilber, wie wir oben sahen, die Action continuatrice in sehr ausgeprägter Weise zu erhalten. Es ist hier eben eine viel weitergehende optische Sensibilisierung durch das bei der Vorbelichtung entstehende kolloide Silber zu erreichen, während der Entwicklungsprozeß ein viel kleineres Quantum von Reduktionsspuren zur unumgänglichen Voraussetzung hat. Wird dieses Quantum überschritten, so kann die Wirkung der Vorbelichtung erst wieder bei der Solarisation in die Erscheinung treten. Bei dem Becquerelschen Phänomen im Gebiete der direkten photochemischen Schwärzung wirken die Halogenabsorptionsmittel offenbar deswegen so günstig, weil sie der umgekehrten Tendenz des Prozesses entgegenwirken. Die Korngröße wird wohl deshalb von so großem Einflusse sein, weil die Halogenabspaltung um so leichter ist, je kleiner das Korn ist, was ja in so besonders eklatanter Weise bei der Hervorrufung des latenten Röntgenstrahlenbildes durch Licht sich zeigt. Es ist auch daran zu erinnern, daß die durch das Licht gebildeten Photohaloide um so ausgesprochenere Farben liefern, je feinerkörnig sie sind.

Weiteres über den Herschel-Effekt siehe im Kapitel über die Umkehrungserscheinungen S. 607 u. 710.

Mit dem Becquerel-Effekt hängt auch eine Erscheinung zusammen, die ich als Orthochromasie ohne Farbstoff bezeichnet habe. Die Abhandlung [1]) sei im folgenden wiedergegeben.

Eine Orthochromasie ohne Farbstoff.

Mit sogenannter kornloser Bromsilberemulsion überzogene Platten wurden in einprozentiger Natriumnitritlösung gebadet und getrocknet. Sie wurden unter der Jonesskala 1—2 Stunden im Sonnenlichte bestrahlt und zeigten dann ein direktes Bild der ersten 3—4 Skalenreihen in roter Farbe. Hierbei fiel es schon ohne Parallelversuche auf, daß die unter den Farbenfiltern gelb, grün und rot belichteten Felder in einer Deckung erschienen waren, die eine ungewöhnliche „Orthochromasie" der Platten zu verraten schien. In der Tat zeigte ein Vergleich mit gewöhnlichen Platten bei entsprechend kurzer Belichtung im Tageslichte und darauf folgender Entwicklung, daß hier die erwähnten Farben bei verhältnismäßig so kurzer Exposition, die erst drei Reihen der Skala liefert, noch gar nicht zum Vorschein kommen.

Die beigegebenen Bilder, Duplikatnegative auf dem Wege über das Diapositiv, illustrieren diesen Befund. Abb. 64 ist die kornlose Platte beim direkten Kopieren, Abb. 65 eine hochempfindliche Platte nach sehr kurzer Belichtung mit Tageslicht

1) Phot. Industrie 1915, Heft 40.

und Entwicklung mit Metolsoda. Man erkennt hier ohne weiteres die relativ starke Farbenempfindlichkeit der Lippmannplatte.

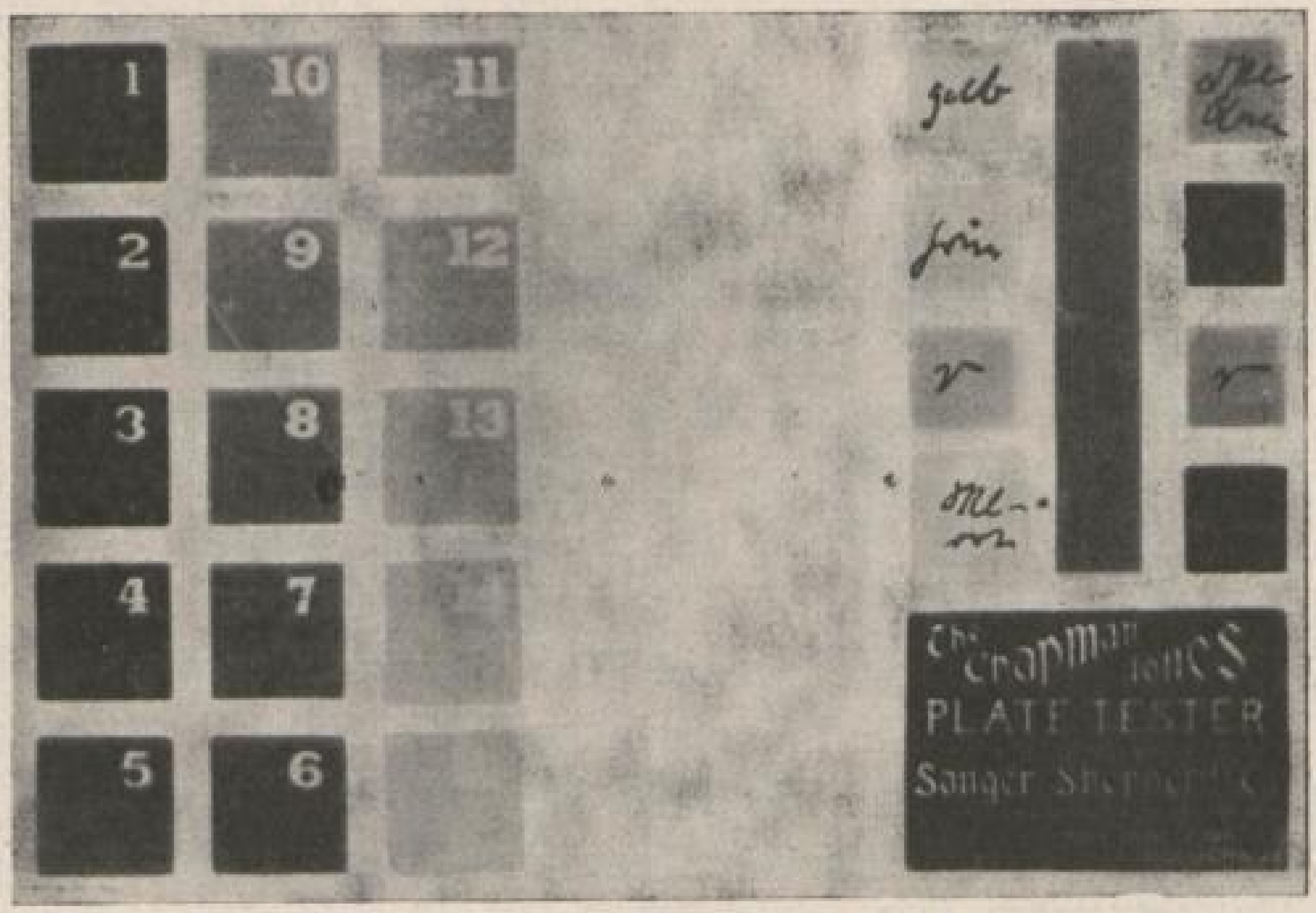


Abb. 64.

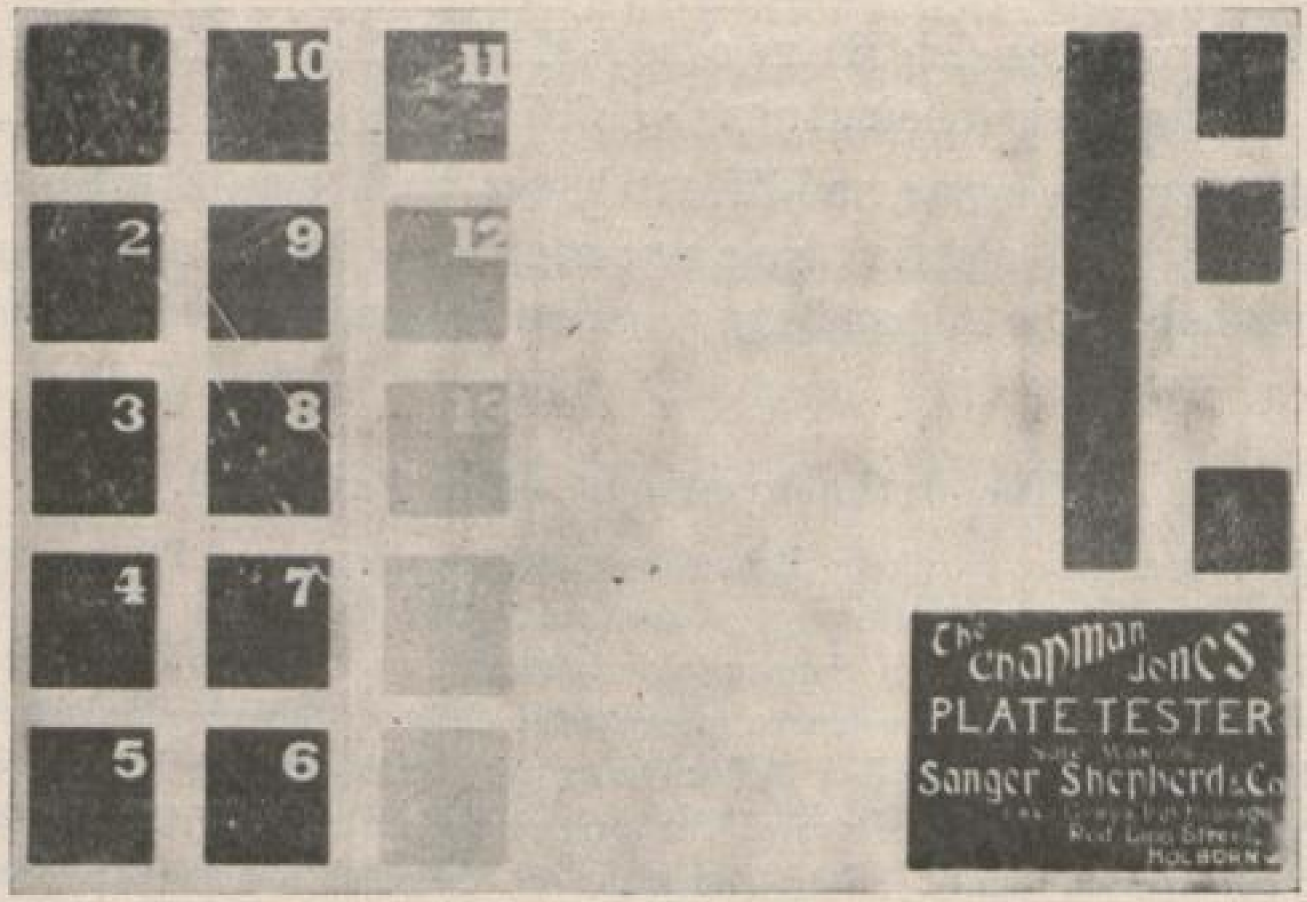


Abb. 65.

Farbenwirkung beim direkten Anlaufen einer kornlosen Bromsilberplatte (Abb. 64), die beim gewöhnlichen Entwicklungsprozess (Abb. 65) nicht auftritt.

Die vorliegende Orthochromasie beruht nicht etwa allein auf der Art der Emulsion. Wurden Bromsilberdiapositivplatten und selbst hochgereifte Schichten mit Nitrit imprägniert, so zeigten sie bei direkter Kopierung eine ähnliche Farben-

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

empfindlichkeit, wenn auch nicht in so ausgesprochenem Maße wie die kornlosen Schichten. Die Imprägnierung mit dem Bromabsorbens wirkt bei den gereiften Schichten aber nur merklich beim direkten Anlaufen; auf die Farbenempfindlichkeit bei nachfolgender gewöhnlicher und selbst physikalischer Entwicklung ließ die Imprägnierung keinen Einfluß erkennen. Wurden dagegen die mit Nitrit imprägnierten kornlosen Platten nach entsprechend abgestimmter Exposition, die zur Wiedergabe nur der ersten 3 Skalenreihen führte, entwickelt (physikalisch oder chemisch), so zeigte sich ebenfalls eine starke Farbenempfindlichkeit, wenn auch bei weitem nicht in dem Maße wie bei direkter Kopierung. Auch nicht imprägnierte kornlose Schichten ergaben einen orthochromatischen Effekt bei nachfolgender Entwicklung. Mit Nitrit imprägnierte kornlose Chlorsilberschichten wie auch Chlorsilberauskopierpapiere ergaben ebenfalls deutlich in der Farbenempfindlichkeit gesteigerte direkte Bilder gegenüber den Resultaten, wie sie in Abb. 65 dargestellt sind.

In der Literatur finde ich folgende Stellen bei Eder, die ähnliche Verhältnisse berühren.

„Während bei reinem Chlorsilber die Wirkung des Spektrums gegen Blau sehr rasch auf Null herabsinkt, macht eine Beimengung von zitronensaurem Silberoxyd das Chlorsilber viel empfindlicher für Blau, Grün und Gelb. Ein Gemisch von Chlorsilber und zitronensaurem Silberoxyd wird deshalb von einer größeren Anzahl verschiedenartiger Lichtstrahlen affiziert, was für Kopierprozesse günstig ist[1].“

Eder verglich auch reine Chlorsilberschichten und sogenanntes Chlorozitratpapier spektrographisch[2]. „Sie zeigen beträchtliche Verschiedenheiten in der Farbenempfindlichkeit, indem das Chlorsilberpapier das Maximum der Wirkung im Violett an der Grenze des Ultraviolett besitzt, während das Chlorozitratpapier in Form von Zelloidinpapier zwei Maxima besitzt, eines im Violett (dem Chlorsilber angehörig) und ein zweites bei λ 445, welches dem organischen Silbersalz angehört und sich über Blau und Grün gegen Gelb erstreckt.“

Da die Imprägnierung mit Nitrit den orthochromatischen Effekt ebensogut liefert, so sind die „organischen Silbersalze“ wohl nicht wegen ihrer chemischen Eigennatur bei der Reaktion tätig, sondern die Erklärung der Orthochromasie dürfte in folgendem zu finden sein

Bei den direkt kopierten Bildern haben wir es in allen Fällen mit sehr weit vorgeschrittenen Stadien der Zersetzung des Halogensilbers zu tun. Lange bevor dieses Stadium erreicht ist, ist die Schicht, auch unter den farbigen Feldern, schon entwickelbar. Es ist also schon in früheren Stadien eine Reduktion auch unter den farbigen Feldern eingetreten. Es hat sich mithin kolloides Silber und damit ein hervorragender optischer Sensibilisator selbst in der Schicht gebildet. Die Folge ist eine leichtere weitere Kopierung unter den farbigen Feldern. Es handelt sich also bei dem Phänomen um einen Becquerel-Effekt Für diesen ist eine Vorbelichtung durch die „erregenden“ blauen Strahlen notwendig, die allerdings so prägnant wohl nur in der vorliegenden Versuchsanordnung mit „unreinen“ Farben erfolgen kann, während bei Verwendung von Spektralfarben und bei völligem Ausschluß von diffusem Lichte diese starke „Orthochromasie“ ausbleiben dürfte.

Die verschiedene Eignung der photographischen Materialien für die beschriebene eigenartige Orthochromasie steht auch ganz im Einklange mit den Erfordernissen

1) Eder, Handb. III (1903), S. 141.
2) Eder, Handb. III (1903), S. 770.

für den Eintritt eines Becquerel-Effektes, dessen Grundbedingungen ich oben eingehend diskutierte. Am allgemeinsten erscheint dieser Effekt beim direkten Kopierprozeß und die Halogenabsorption ist daher von großer Bedeutung. Auch in Fällen, in denen Becquerel selbst auf Grund seiner Versuche den nach ihm benannten Effekt nicht beobachtete, konnte ich ihn erhalten, wenn ein Material verwendet wurde, dessen Korngröße möglichst gering war. So geben auch Lippmannplatten einen sehr starken Becquerel-Effekt bei nachfolgender Entwicklung. Von zwei mit Nitrit imprägnierten Platten, die 3 Minuten im hellen Tageslichte unter Jonesskalen bestrahlt waren, wurde die eine noch 5 Minuten unter einer Tartrazingelbscheibe im Tageslichte nachbelichtet und dann wurden beide Platten physikalisch entwickelt. Es entstand auf der nachbelichteten Platte eine ganze Skalenreihe mehr als auf der Kontrollplatte. Auch nichtimprägnierte kornlose Schichten verhielten sich ähnlich, nur ist die Gesamtempfindlichkeit der imprägnierten Schichten eine mindestens zwanzigfach höhere [1]).

Die tiefere Ursache der besonderen Eignung möglichst feinkörniger Schichten für den Becquerel-Effekt und damit auch für die beschriebene „Orthochromasie" dürfte wohl darin zu suchen sein, daß die relative Silbermenge, die bei der Belichtung gebildet werden muß, um die Entwicklung zu ermöglichen, bei feinkörnigen Schichten viel größer ist als bei gereiften, weil im ersteren Falle die Steigerung des primären Lichteffektes durch die Entwicklung viel geringer ist als bei großem Korn. Die starke empfindlichkeitserhöhende Wirkung halogenabsorbierender Agenzien bei feinkörnigen Schichten schon bei nachfolgender Entwicklung, die bei gereiften Schichten ausbleibt, ferner auch die Tatsache, daß auf Lippmannplatten, selbst ohne Bromabsorbens, ein direkt sichtbares Bild schon auftritt, wenn das Gebiet der „Normalexposition" noch lange nicht überschritten ist, zeigen deutlich, daß bei feinkörnigen Schichten eine relativ größere Keimmenge Voraussetzung für die Hervorrufung ist. Dieses Silber wirkt daher auch schon vermöge seiner Eigenschaft als optischer Sensibilisator in einem Stadium, das bei größerem Korn bereits weit in das Gebiet der Solarisation allen würde.

Der Becquerel-Effekt beim Nachkopieren unter der Gelbscheibe.

Es wurde oben S. 320 die Aufmerksamkeit auf eine schon seit 1841 bekannte, aber fast völlig vergessene Anwendung der Gelbscheibe im Auskopierprozeß gelenkt. Belichtet man ein Auskopierpapier in gewöhnlicher Weise unter einem gewöhnlichen Negativ, aber zu kurz, und legt darauf das Bild ohne Negativ unter eine alles Blau absorbierende Gelbscheibe, so wird bei weiterer Belichtung das Bild nicht nur kräftiger, sondern es erscheinen auch Einzelheiten, die vor der Nachbelichtung noch unsichtbar waren. Dabei bleiben aber die Weißen unverändert, die bei einer diffusen Nachbelichtung mit weißem Lichte natürlich verschleiern würden. Man kann also gewissermaßen durch „gelbes Licht" das Bild weiter „entwickeln".

Man beobachtet nun, daß bei diesem Verfahren des Nachkopierens unter der Gelbscheibe die Deckung in den Schatten bald eine Grenze erreicht, während Mitteltöne und Lichter sich weiter „entwickeln", daß also sehr weiche Drucke entstehen. Einen praktischen Wert hat also die Anwendung der Gelbscheibe zum Nachkopieren nur dann, wenn aus-

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912, S. 76.

gesprochen harte Negative vorliegen. Bei „normalen“ oder gar weichen Negativen entstehen immer nur flaue Drucke.

Ich möchte nun auf Grund weiterer praktischer Erfahrungen noch folgendes erwähnen. Es geben zwar alle von mir untersuchten Auskopierpapiere des Handels jenes Becquerelsche Phänomen, aber doch in sehr wesentlich verschiedenem Maße, selbst bei verschiedenen Emulsionen einer und derselben Fabrikation. Das Phänomen beruht ja darauf, daß bei der ersten Belichtung der Schicht Spuren von kolloidem Silber innerhalb des Chlorsilberkornes entstehen, die genau wie organische Farbstoffe als „optischer Sensibilisator“ wirken. Das Papier wird also infolge der Belichtung unter dem Negativ graduiert gelbempfindlich, während das unbelichtete Chlorsilber nur blauviolettempfindlich ist. Nur die gelbempfindlich gewordenen vorbelichteten Bildteile kopieren also unter dem Filter weiter. Nun werden aber die Auskopierpapiere bei der Fabrikation, beim Sortieren usw. nicht immer bei vollständigem Ausschluß von wirksamem Licht verarbeitet, auch können — wenigstens bei Aristoschichten — sich schon latente chemische Reduktionskeime in der Schicht befinden. Solche gleichmäßig in der Schicht verteilte Keime wirken natürlich auf die „Entwicklung“ durch gelbes Licht ganz wie bei der physikalischen Entwicklung ankopierter Schichten, die bekanntlich auch oft versagt, indem sie nur schleierige Bilder liefert. Beim Nachkopieren unter der Gelbscheibe wirken solche schon von vornherein vorhandene Reduktionskeime in der Art, daß auch die Weißen des Bildes schon verschleiern, ehe die Mitteltöne und feineren Bilddetails in den Lichtern die erwünschte Kraft bekommen haben. Es ist also mit solchen Papieren nicht eine so große Verlängerung der Tonskala beim Nachkopieren unter der Gelbscheibe zu erzielen. Daß auch andere zum Teil wohl noch unbekannte Momente dabei mitspielen, daß das eine Papier für den in Rede stehenden Zweck geeigneter erscheint als das andere, soll natürlich nicht bestritten werden.

Aber abgesehen von diesen Verschiedenheiten des Materials ist nach meinen Erfahrungen das Nachkopieren unter der Gelbscheibe doch immer dann von Vorteil, wenn sehr harte Negative vorliegen und wenn man unter dem Negativ so weit kopiert, daß die Tiefen bereits die völlig hinreichende Kraft besitzen. Bei der dann folgenden diffusen Belichtung unter der Gelbscheibe nehmen die Schatten nicht mehr an Kraft zu, aber die Mitteltöne und Lichter erhalten hinreichende Deckung, ehe die Weißen verschleiern. Man erhält so von überharten Negativen harmonisch abgestufte Drucke, die beim normalen fortgesetzten Kopieren unter dem Negativ niemals zu erreichen wären.

Der Becquerelsche Phänomen der „Schutzwirkung“ (action protectrice) der weniger brechbaren Strahlen.

„Während die Becquerelschen Phänomene der „action continuatrice“ und „destructive“ leicht wieder zu erhalten sind, wenn man die Bedingungen etwas genauer studiert und vor allem die dazu geeigneten Präparate im Besitz hat, war es mir lange Zeit nicht gelungen, etwas von der „action protectrice“ der Daguerreotypisten selbst zu beobachten. M. P. Villard hatte indessen noch 1907 [1]) einen besonders interessanten Fall dieser Erscheinung bei Chlorsilberauskopierpapieren beschrieben, aus dessen Wiedergabe man zugleich ersieht, was man unter

1) Journ. de Physique 1907, S. 453.

jener „Schutzwirkung“ der weniger brechbaren Strahlen verstand. Villard setzte Chlorsilber-Auskopierpapiere 30 Tage lang (!) dem Lichte einer Nernstlampe im Spektralapparate aus. Nach seinen Angaben, die durch die Reproduktion einer Spektralaufnahme belegt werden, verhinderte das Licht im Spektralrot die Verschleierung durch das diffuse Licht vollständig.

Meine Untersuchungen über die optische Sensibilisierung des Jodsilbers[1]) spielten mir nun unerwartet einen eklatanten Fall jener schützenden Wirkung der gelbroten Strahlen auf Jodsilber in die Hand. Bestimmte Jodsilbergelatineemulsionen gaben nach sehr reichlichen Belichtungen im Tageslichte (ca. 15 Minuten) unter Eder-Hecht-Skalen und bei der Entwicklung mit Amidol-Pottasche die durch Abb. 66 veranschaulichte Erscheinung.

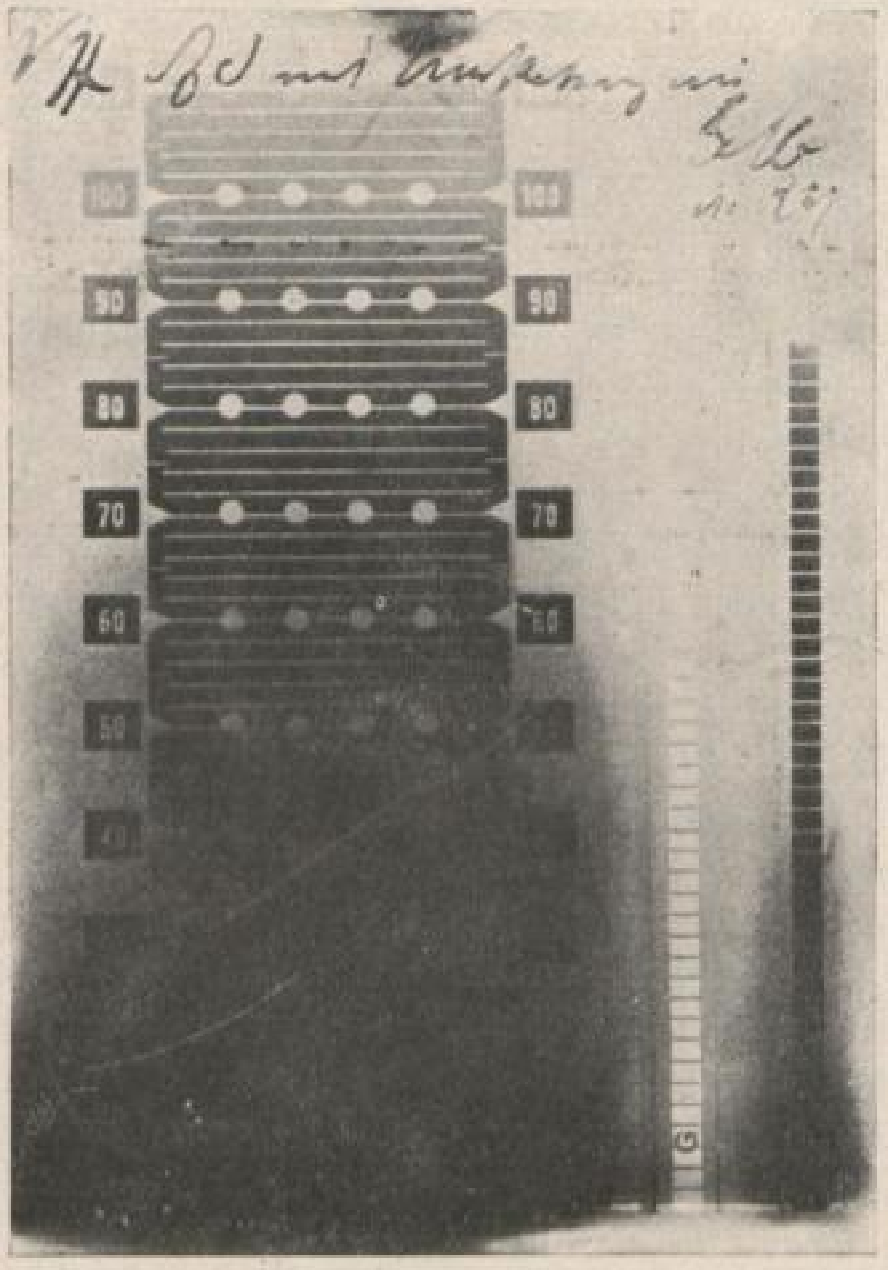


Abb. 66. „Schutzwirkung“ der gelben Strahlen gegen die photochemische Zersetzung des Jodsilbers. Man beachte den hellen Streifen G (= gelb).

Man sieht hier, daß in keinem Teile der Hauptskala eine Umkehrung eingetreten ist; nur der Streifen unter dem Gelbfilter ist von Anfang bis zu Ende hell auf dem durch die diffuse Belichtung verschleierten Grunde. Auf dem Original ist der Gelbstreifen vollkommen glasklar. Auch unter Rot und Grün ist auf dem Original die Skala positiv, ohne daß aber, wie bei den gewöhnlichen Solarisationserscheinungen an den schwächer belichteten Stellen der Platte zunächst ein normales Bild vorhanden wäre!

1) Phot. Ind. 1921, Nr. 21.

Es bedarf kaum einer Beweisführung, daß hier dasselbe Phänomen vorliegt, das Villard in seinem Versuche beschreibt: die „rayons protecteurs“, die „schützenden Strahlen“, d. h. diejenigen, für die das Jodsilber von Haus aus unempfindlich ist, haben verhindert, daß hier der normale photochemische Reduktionsprozeß einsetzen konnte!

Dies aber beweist eine ganz außerordentlich starke Tendenz der weniger brechbaren Strahlen, der Reduktion des Jodsilbers im Lichte schon gleich von Anfang an entgegenzutreten, und das läßt wiederum ohne weiteres nicht nur die große Einseitigkeit des Jodsilbers in seiner spektralen Empfindlichkeit unter normalen Umständen, sondern auch seine im allgemeinen so geringe Neigung zur optischen Sensibilisation trotz seiner hervorragenden Anfärbbarkeit verstehen. Zeigen doch auch die weiter unten mitzuteilenden Versuche, daß das Jodsilber unter Umständen sogar sehr weitgehend optisch zu sensibilisieren ist, wenn man den umgekehrten Prozeß der „Ausbleichung“ einer bereits Silberkeime enthaltenden Schicht vornimmt. Näheres über die beschriebene Schutzwirkung und ihre Beeinflußbarkeit durch chemische und optische Sensibilisatoren findet man in der Originalarbeit von Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1921, Nr. 31.

SIEBENTES KAPITEL.

ÜBER DEN LATENTEN SCHLEIER.

Bekanntlich gibt jede hochempfindliche Trockenplatte auch einen mehr oder weniger starken sogenannten chemischen Schleier, d. h. eine Reduktion des Bromsilbers an Stellen der Schicht, die gar kein Licht erhalten haben. In der Praxis spricht man allerdings erst dann von Schleier, wenn dieser so stark ausgeprägt ist, daß man nach der Entwicklung unter normalen Bedingungen eine Schwärzung direkt erkennt. Aber auch sogenannte glasklare Platten, selbst wenig gereifte Diapositivplatten enthalten meist eine mehr oder weniger große Anzahl von Bromsilberkörnern, die ohne Belichtung durch den normalen Entwickler reduziert werden. Ein Blick ins Mikroskop beweist diese nicht allgemein bekannte Tatsache. Übrigens sieht man mikroskopisch auch ganz deutlich, daß die Schleierteilchen sich in nichts, weder in Form und Größe, noch in Farbe, von den nach vorhergegangener Belichtung reduzierten unterscheiden[1]).

Auch der latente chemische Schleier stellt uns nun eine Reihe von Problemen, die für den Techniker sogar noch erheblich größeres Interesse beanspruchen als das latente Bild und die auch in wissenschaftlicher Beziehung vielleicht noch schwieriger zu sein scheinen als die beim latenten Bilde auftauchenden Fragen.

Wie in vorhergehenden Abschnitten ausgeführt wurde, besteht die Reifung des Bromsilbers zu einem Teile in einer spurenweisen Reduktion durch die Gelatine[2]). Diese soll aber nicht so weit gehen, daß das Bromsilber schon ohne vorhergehende Belichtung merklich entwickelbar wird, sondern die Reduktionsspuren sollen nur den Belichtungskeimen die Entstehung erleichtern; sie üben eine „photokatalytische" Wirkung aus und erhöhen dadurch in sehr hohem Grade die Lichtempfindlichkeit. Reduktionskeime müssen also

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915, S. 105.

2) Zeitschr. f. wiss. Photogr. 23, 84, 1924.

unter allen Umständen bei der Reifung gebildet werden. Geht aber die Reifung über ein bestimmtes Maß hinaus, so wird die Reifungsschwelle überschritten, das Bromsilber ohne Lichtzutritt entwickelbar, die Emulsion schleiert. Dieser Übergang tritt aber innerhalb einer normalen Emulsion nicht plötzlich, d. h. nicht gleichzeitig bei allen Körnern ein. Denn da die Bromsilberemulsion nichts weniger als ein einheitliches Gebilde ist, sondern die einzelnen Kristalle nicht nur nach Größe, sondern auch nach ihrer innern Struktur, ihrem Jodsilbergehalte usw. individuell verschieden sind, so überschreiten die Körner nicht alle gleichzeitig die Reifungsschwelle, sondern die Anzahl der ohne Lichtzutritt entwickelbar werdenden Kriställchen nimmt langsam — je nach der Art der Emulsion allerdings sehr verschieden schnell — zu. Die Aufgabe des Emulsionstechnikers ist es, hier den richtigen Zeitpunkt innezuhalten, seine besondere Kunst aber besteht darin, den Aufbau der Emulsion so zu leiten, daß das mögliche Maximum der Empfindlichkeit bereits erreicht ist, ehe die Schleierbildung sich störend bemerkbar macht.

Trotz aller Erfahrung bleibt aber wohl kaum ein Emulsionsfabrikant davon verschont, gelegentlich unfreiwillig einen Schleier zu erzeugen, der ihm seine Ware unbrauchbar macht, und jeder Photographierende weiß, daß auch ab und zu Platten in den Handel kommen, die in störender Weise schleiern oder aber auch infolge von Überlagerung nachträglich schleirig geworden sind.

Die Wiederherstellung verschleierter Platten ist natürlich oft versucht worden. Man hat unter anderm Halogene, insbesondere Brom und Jod, Metallperchloride, ferner die Mischung von Bichromat und Salzsäure vorgeschlagen, aber anscheinend stets ohne einen wirklich praktischen Erfolg[1]). Eder bemerkt hierzu (a. a. O., S. 784): „Die Platten selbst verbessern zu wollen, ist meist ein undankbares Unternehmen, weil die schleierwidrigen Mittel die Empfindlichkeit schädigen oder die Negative hart machen." Auch für die Restaurierung verschleierter Emulsionen sind allerhand Rezepte angegeben worden[2]), aber jeder Trockenplattenfabrikant hat wohl die betrübliche Erfahrung gemacht, daß alle diese Vorschriften ihren Zweck nicht erfüllen, weil sie entweder den Schleier gar nicht beseitigen, ohne gleichzeitig die Empfindlichkeit in unerträg-

1) J. M. Eder, Handb. d. Photogr. III. 5. Aufl., S. 90 u. 134 (1903).
2) Eder, a. a. O. S. 90 u. 132.

lichem Maße herabzusetzen oder aber den Schleier gar noch vermehren.

Die von Eder empfohlene schleierzerstörende Chromsäuremischung scheint zwar mit völliger Sicherheit jeden chemischen Schleier zu zerstören, sie vermindert aber auch die Empfindlichkeit in einem so hohen Grade, daß man derartig regenerierte Platten nur in Sonderfällen noch für praktische Zwecke benutzen kann. Es ist aber auch nicht notwendig, die Oxydationsmittel so stark konzentriert zu verwenden. Denn die Bichromatmischungen wirken ganz zweckentsprechend, wenn man sie nur in sehr viel geringerer Konzentration benutzt und auch nicht allzulange wirken läßt. Als Vorratslösung verwendete ich 20 g Kaliumbichromat, 1 Liter Wasser, 40 ccm konz. Schwefelsäure. Eine Serie von Versuchen mit abnehmender Konzentration zeigte, daß bei einer Verdünnung dieser Lösung auf das Zehnfache, Badedauer 1 ½ Min. und Beschleunigung der Entfernung der ziemlich schwer auswaschbaren Chromsäure durch ein zwischengeschaltetes Bad von Bisulfit ein sehr brauchbarer Effekt erzielt wurde, d. h. bei völliger Zerstörung des ursprünglich vorhandenen absichtlich durch Überdigerierung in ammoniakalischer Lösung erzeugten intensiven Schleiers erschien die Empfindlichkeit verhältnismäßig nur wenig mehr, wenn auch immerhin noch um durchschnittlich 10 Grade Eder-Hecht verringert. Auch reine zweiprozentige Bichromatlösung wirkte bei einer Badedauer von 5 bis 10 Minuten auf manche Plattensorten ähnlich günstig. Bei der Verwendung der sauren Mischungen waren anfänglich ab und zu Mißerfolge zu verzeichnen, wohl weil die Chromsäure nicht immer ganz leicht zu entfernen ist. Jedenfalls wird aber die Zerstörung der Schleierkeime innerhalb einer noch flüssigen Emulsion durch Chromsäure Schwierigkeiten machen, weil die Auswaschung hier noch viel mehr erschwert ist als bei fertigen Platten.

Bei meinen Untersuchungen über die „Keimisolierung“[1] fand ich nun, daß diese als Folge einer Adsorptionsverdrängung aufzufassende Reaktion und die daraus sich ergebende leichte Zerstörbarkeit des latenten Lichtbildes durch Agenzien, die für sich allein fast wirkungslos sind, sich auch auf den latenten Schleier in seinen mannigfachen Varianten erstreckt. Sogar die

1) Zeitschr. f. wiss. Photogr. Bd. 23, 125. 1925; daselbst weitere Literatur. Dieses Buch S. 223.

intensiven Schleier, die auf hochempfindlichen Schichten durch Wasserstoffsuperoxyd, Terpentinöldampf usw. entstehen, werden vollständig zerstört, wenn die Platte kurze Zeit in einer Mischung von z. B. Pinaflavolnitrat mit Bromammonium und Essigsäure gebadet wird. Auch Metol und Amidol können bei dieser Reaktion den Farbstoff ersetzen.

Die Zerstörung eines Schleiers würde nun allerdings nur dann einen technischen Fortschritt bedeuten, wenn die ursprüngliche Empfindlichkeit der Emulsion hierbei wenigstens annähernd erhalten bliebe. Der Verwendung eigentlicher Entwicklersubstanzen und wohl auch von Farbstoffen bei einem solchen Entschleierungsverfahren wird der Emulsionstechniker von vornherein wohl ein nicht unbegründetes Mißtrauen entgegenbringen. Sehr günstig verhält sich nun in dieser Beziehung das Paraphenylendiamin[1]).

Man löst 1 g salzsaures Phenylendiamin in 160 ccm Wasser und 40 ccm Normalsalzsäure. Diese Vorratslösung wird auf das Zehnfache verdünnt und die durch Überdigerierung der Emulsion verschleierte Platte darin 5 Minuten lang gebadet, etwa 10 Minuten in fließendem Wasser gewaschen und getrocknet. Mit diesem einfachen Verfahren ist es mir in sehr vielen Fällen gelungen, ganz intensive Schleier restlos zu zerstören, ohne daß die ursprüngliche Empfindlichkeit der Platte erheblich gelitten hätte. Auch innerhalb einer flüssigen Emulsion ließ sich auf diese Weise der Schleier zerstören.

Diese Methode der Entschleierung wurde auch mehrfach von anderer Seite günstig beurteilt. So teilte J. J. Hansma[2]) mit, daß er total verschleierte Chlorbromsilberplatten, die mindestens 12 Jahre alt gewesen seien und 10 Jahre lang in tropischem Klima gelagert hatten, in der von mir angegebenen sauren Phenylendiaminlösung vollkommen regeneriert habe. Die Empfindlichkeit sei durch die Behandlung nicht in nennenswertem Maße beeinträchtigt worden. Auch stark diffus vorbelichtete Platten restaurierte Hansma durch die Behandlung mit salzsaurem Phenylendiamin.

Bei weiteren Untersuchungen fand ich indessen, daß manche Plattensorten gegen die angegebene neue Art der Entschleierung sehr widerstandsfähig, einige sogar fast indifferent sind. In mehreren

1) Näheres Phot. Industrie 1923, Nr. 25/26, später Phot. Rundschau, 1923, S. 165; Phot. Ind. 1924, Nr. 34.

2) Focus 1923, Nr. 17.

solcher Fälle wirkte aber folgende Mischung ausgezeichnet: 200 ccm salzsaures p-Phenylendiamin 1:1000, 800 Wasser, 10 g Bromammonium, 5 ccm Eisessig. Da sich aber auch Plattenmarken fanden, die selbst bei dieser Behandlung ihren Schleier nicht verloren, so besitzt das Verfahren keinen praktischen Wert, da man nur „individuell" wirksamen Reaktionen sein Material nicht gut anvertrauen kann. Diese unzuverlässige unberechenbare Wirkung beruht nun aber offenbar darauf, daß zwischen Schleier und Schleier ein Unterschied besteht, und dies führt zur Diskussion der Frage: „Was ist denn eigentlich der latente Schleier?"

Rein chemisch betrachtet ist der Schleier wohl immer Silber [1]), ebensogut wie die Substanz des latenten Bildes, aber ebenso wie dieses infolge seines hohen Dispersitätsgrades und seiner mit einer Adsorption verbundenen Verteilung innerhalb des Bromsilberkornes Reaktionen liefert, die wir im allgemeinen bei „freiem" Silber nicht beobachten, so ist auch das Silber des Schleiers nicht einheitlicher Natur im dispersoidchemischen Sinne.

Lassen wir vorläufig einmal die speziellere Reaktion des Schleiers außer acht und wenden uns den immerhin doch sehr nahe verwandten Reaktionen des latenten Lichtbildes zu, so werden die Verhältnisse etwas leichter übersehbar. Wir nehmen also Schichten, die (praktisch) keinen latenten Schleier besitzen, wie etwa wenig gereifte Bromsilber-Diapositivplatten. Auf diesen wird die Zerstörung des latenten Lichtbildes durch die schwach saure Phenylendiaminlösung sehr viel weiter getrieben als durch verdünnte Chromsäure. Andererseits aber wird noch verhältnismäßig hochdisperses reines Silber (kolloides Silber nach Carey Lea in Gelatine emulgiert) durch verdünnte Chromsäure (die oben angegebene Mischung auf das 20fache verdünnt), in wenigen Sekunden ausgebleicht, während die Phenylendiaminlösung hierbei überhaupt keine Wirkung erkennen läßt. Die abschwächende Wirkung einer bromsalzhaltigen Lösung von p-Phenylendiamin auf das latente Bild erweist sich auch als wesentlich stärker als die einer gleich zusammengesetzten Mischung mit Chinon, das bekanntlich in Gemeinschaft mit Bromkalium das Negativsilber direkt in Bromsilber überführt und deshalb sogar als Negativabschwächer empfohlen wurde. Phe-

1) Nachschr. bei d. Korrektur. Die neuen Untersuchungen von Sheppard (S. 471) lassen vermuten, daß auch Schwefelsilber bei der Schleierkeimbildung eine Rolle spielen wird.

nylendiamin mit Bromsalz zusammen sind aber auch in diesem Falle wirkungslos. Verwandte Fälle wurden schon vor vielen Jahren[1]) sowohl beim Negativentsilberungsrückstand, wie beim direkt sichtbaren und latenten Bilde von mir beobachtet: In all diesen Fällen gelang eine Zerstörung dieser an sich gegen Oxydationsmittel recht beständigen Absorptionsverbindungen mit Leichtigkeit, wenn außer dem Silberlösungsmittel noch ein geeignetes Agens vorhanden war, das das adsorbierende oder adsorbierte Halogensilber usw. zu lösen und damit dessen Schutzwirkung aufzuheben imstande war.

Die zerstörende Wirkung oxydierender oder halogenisierender Agenzien auf das latente Lichtbild läuft also durchaus nicht mit ihrer Wirkung auf freies Silber parallel, sondern die bildkeimzerstörende Wirkung ist in noch höherem Grade als von dem Oxydationspotential des eigentlichen Silberlösungsmittels davon abhängig, daß die Keime durch eine geeignete Adsorptionsverdrängung auch genügend isoliert und dadurch reaktionsfähig werden[2]).

Andererseits ist nun aber natürlich ein keimisolierendes Agens ohne Wirkung auf „freies“ Silber, und die Mischungen von Farbstoffen usw. mit schwachen Säuren oder Halogensalzen greifen daher auch das Silber nicht an, wenn es nicht genügend mit Halogensilber sozusagen verdünnt ist und infolgedessen seine feine Verteilung beibehält. Dieser für eine Zerstörung durch derartige Agenzien ungünstige Fall mag nun unter Umständen beim latenten Schleier vorliegen. Deuten auch einige normale Schleierreaktionen darauf hin, daß der Schleier wenigstens zum Teil wohl ebenso leicht einem chemischen Angriffe zugänglich ist wie ein Teil des latenten Bildes, so kann man sich doch vorstellen, daß nach der Beendigung oder Übertreibung des Reifungsprozesses, besonders in Gegenwart des bromsilberlösenden Ammoniaks, das Reduktionskeimsilber sich zum Teil auch außerhalb des eigentlichen Adsorptionsbereiches des Bromsilbers, also mehr im „freien“ Zustande, vorfindet. Es ist natürlich unmöglich, in einer bestimmten Emulsion derartige Verhältnisse vorher irgendwie zu übersehen, es scheint

1) Lüppo-Cramer, Phot. Probl. Halle 1907, S. 77.

2) Es ist nicht ohne Interesse, daß das p-Phenylendiamin die optische Sensibilisierung des Bromsilbers durch basische Farbstoffe nicht zerstört, die Farbstoffe also nicht durch Austauschadsorption verdrängen kann.

mir aber, daß man das erwähnte abweichende Verhalten verschiedener Emulsionen gegen die Entschleierung durch Phenylendiaminlösung auf diese Weise wenigstens dem Verständnisse näherbringen kann.

Bietet also schon das Verständnis des gewöhnlichen latenten Schleiers große Schwierigkeiten, so werden diese noch gehäuft bei einer Reihe von weiteren Erscheinungen, die man zweckmäßig als sekundäre latente Schleier bezeichnet. K. Schaum[1]) sagte vor Jahren einmal mit Recht, daß es kein komplizierteres physikochemisches System gäbe als die photographische Platte und bemerkte gelegentlich auch, daß es eigentlich leichter sei, anzugeben, was nicht auf die Bromsilberschicht reagiere als umgekehrt alle Agenzien und Energiearten aufzuzählen, die das Bromsilber entwickelbar machen. Rutherford soll energisch die Ansicht vertreten haben[2]), daß die photographische Platte ein zwar empfindliches, aber unsicheres Kriterium bei der Erforschung der Radioaktivität sei und daß vor allem eine erweiterte Kenntnis der Ursachen, welche die Schwärzung der Platte hervorrufen, erforderlich sei, um ein an sich sehr bequemes Mittel auch weiter verwenden zu können.

Alle latenten Eindrücke auf die Platte nun, die nicht nachweislich auf strahlende Energie zurückgeführt werden können, aber in normaler Weise entwickelbar sind, gehören in das Gebiet der sekundären Schleier. Einzelne Wirkungen dieser Art sind ohne weiteres verständlich, so die des Schwefelwasserstoffes oder des Phosphorwasserstoffes, die zur Bildung von Schwefel- bzw. Phosphorsilberkeimen führen, welche übersättigte Silberlösung bei der Entwicklung noch wesentlich leichter auslösen als Silberkeime. (Siehe auch Lüppo-Cramer, Kolloidch. u. Phot., 2. Aufl., S. 47.[3]) Hierzu gehören auch Körper, die zunächst Silberkomplexsalze bilden und unter H_2S-Bildung zerfallen, wie die Thiokarbamide. Die Verschleierung durch Thiosulfat im Eisenentwickler ist dagegen wohl verwickelter[4]).

1) K. Schaum, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 6, 372, 1908.

2) C. Dombrowsky, Inaug.-Dissert. Leipzig 1908.

3) Auch Versuche des Verfassers über Silbersulfid-Gelatine (Z. wiss. Phot. Bd. I (1903) S. 56) zeigen die starke Keimwirkung des Schwefelsilbers.

4) Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Probl., Halle 1907, S. 174 und die dort angegebene Literatur.

Bei einer weiteren Reihe von schleiernd wirkenden Agenzien sind die Meinungen darüber geteilt, ob es sich nicht um Strahlungserscheinungen handeln könnte, so bei der Reaktion des Wasserstoffsuperoxydes, des Ozons und damit der Terpene und der photechischen Reaktion[1]). Bei der schleiernden Wirkung der Neutralsalze, die nur beim Eintrocknen der Schicht mit recht konzentrierten Lösungen stattfindet, kann es sich um Tribolumineszenz handeln; auch die Wirkung des scherenden Druckes ist als solche aufgefaßt worden. Ferner wird die verschleiernde Wirkung bestimmter Entwicklerlösungen bei gesteigertem Luftzutritt, der sogen. Luftschleier als Lumineszenz gedeutet, und da diese Luftschleierbildung durch Kupfersalze enorm beschleunigt wird und eine Verschleierung durch Kupfersalze unter bestimmten Bedingungen auch tatsächlich nur bei starkem Luftzutritt zum Entwickler erfolgt, so müßte man die Verschleierung durch Kupfersalze auch indirekt auf Lumineszenz zurückführen. Selbst die verschleiernde Wirkung der Säuren auf (alkalisch gereifte) Bromsilberschichten ist einer Neutralisationslumineszenz zugeschrieben worden. Wenn die Zurückführung der genannten Reaktionen auf Lumineszenz berechtigt wäre, so würden diese Wirkungen nicht zu den Varianten des Schleiers gehören, sondern natürlich in die Rubrik des latenten Lichtbildes fallen.

Sehr interessant ist auch die Schleierbildung durch Farbstoffe, die sowohl für die Sensibilisierung wie für die Desensibilisierung auch von großer praktischer Bedeutung ist. Bei den meisten dieser Schleierreaktionen spielt wieder die Art der Emulsion eine beträchtliche Rolle, so daß man sie zu den „individuellen“ rechnen muß. Voraussetzung für viele der sekundären Schleierreaktionen scheint das ursprüngliche Vorhandensein von Reduktionskeimen in der Schicht zu sein; die Schleierbildung erfolgt bei ganz ungereiften Schichten meist überhaupt nicht und bleibt auch oft aus, wenn man die hochgereiften Schichten mit Silberlösungsmitteln von den ursprünglichen Keimen befreit. Die Lumineszenztheorie führt in diesen Fällen das Ausbleiben des Schleiers berechtigterweise darauf zurück, daß die Empfindlichkeit für die

1) Über die H_2O_2-Reaktion vgl. Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. 1909 S. 102 daselbst frühere Literatur. Über die photechische Reaktion Blaas und Czermack, Eders Jahrb. 1906—1913. Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1916 Nr. 43 u. 47, daselbst frühere Literatur.

Lumineszenzstrahlen mit der für das gewöhnliche Licht parallel laufe, also auch von Reduktionskeimen günstig beeinflußt werde. Von weiteren schleiernden Agenzien sind noch das Hypophosphit, das Arsenit und das Zinnchlorür besonders hervorzuheben, auch wäre noch der Randschleier als Variante zu erwähnen.

Gehen wir nach dieser kurzen Übersicht über die verschiedenen Ursachen eines sekundären Schleiers zu deren Besprechung im einzelnen über, so scheint für die Lumineszenzwirkung einiger der oben angedeuteten Fälle die kürzlich von E. Fuchs[1]) entdeckte Tatsache von Bedeutung zu sein, daß Desensibilisatoren diese Art von Schleierbildung verhindern. Fuchs beobachtete zunächst, daß die auch aus andern Gründen von ihm gefolgerte Annahme, der durch Oxydation bestimmter Entwicklerlösungen an der Luft entstehende Luftschleier sei auf eine Lumineszenzstrahlung zurückzuführen, auch dadurch wahrscheinlich gemacht wird, daß die Luftschleierbildung durch Zusatz von Desensibilisatoren zum Entwickler vollständig vermieden wird. In einer eigenen Nachprüfung und Erweiterung der Fuchsschen Arbeit konnte ich die experimentellen Hauptergebnisse dieses Forschers bestätigen[2]).

Fuchs hatte nun auch weiter gefunden, daß die Schleierreaktion des Wasserstoffsuperoxyds durch desensibilisierende Farbstoffe verhindert wird und damit der u. a. auch neuerdings wieder von Sheppard und Wightman[3]) geäußerten An-

1) E. Fuchs, Phot. Ind. 1924, Nr. 3/4 u. 5/6.

2) Lüppo-Cramer, „Über den Luftschleier", Die Photogr. Stäfa-Zürich, 1924, Nr. 10. Auch M. L. Dundon und J. I. Crabtree (Abr. Scientif. Publ. Res. Labor. Eastman Kodak Co. Vol. VIII (1924) S. 139) bestätigen die Fuchsschen Versuche. Sie stellen u. a. fest, daß 1 Teil Pinakryptolgrün in 500000 Teilen Entwickler schon genügt, um den Luftschleier wirksam zu bekämpfen.

3) Journ. Franklin Instit. 1923, S. 337. Frühere Literatur über die Reaktion des Wasserstoffsuperoxyds und des Ozons auf die photographische Platte: Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 320. Die Literatur bis 1908 findet sich sehr gut zusammengestellt und kritisch referiert in: C. Dombrowsky, Über die Einwirkung der verschiedenen Stoffe, insbesondere des Wasserstoffsuperoxyds auf die photogr. Platte", Dissert. Leipzig 1908. L. W. Oeholm, „Über die sogen. Strahlung der Metalle, Helsingfors 1909. Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. 1909, S. 102; Phot. Wochenbl. 1909, S. 441; Phot. Ind. 1912, S. 1233 u. die dort angeführte Literatur. Phot. Ind. 1914, S. 234; 1916, Nr. 43. Über die photechische Literatur s. Blaas und Czermack, Eders Jahrb. 1906, S. 456; 1907, S. 439; 1909, S. 340; 1910, S. 466; 1913, S. 364; Eder, Photochemie, S. 324. Lüppo-Cramer,

schauung, die Peroxydreaktion sei als Lumineszenzstrahlung aufzufassen, eine neue Stütze gegeben.

Ich war anfänglich selbst geneigt, aus der von Fuchs entdeckten Gegenwirkung der Desensibilisatoren auf die Peroxydverschleierung dieselbe Folgerung zu ziehen wie Fuchs. Als ich dann aber fand, daß auch die Verschleierung der Platte durch Säuren und Oxydationsmittel aller Art[1]) an einer Imprägnierung der Schicht mit desensibilisierenden Substanzen scheitert, da wurde mir doch der allgemeine Rückschluß von einer Desensibilisierung auf vorhandene Lumineszenzstrahlung einigermaßen bedenklich.

Die Verschleierung gereifter Bromsilberemulsionen durch Säuren ist, wie schon (oben S. 226) kurz erwähnt wurde, insofern auch eine „individuelle" Reaktion, als anscheinend nur solche Schichten überhaupt oder wenigstens einigermaßen durchgreifend auf Säuren mit Schleierbildung reagieren, die nach dem Ammoniakverfahren hergestellt sind, während die in neutraler, eventuell ganz schwach saurer Lösung gereiften Siedeemulsionen nur dann auf saure Agenzien reagieren, wenn sie zuvor mit Alkali oder Ammoniak behandelt und dann allerdings auch wieder gründlich gewaschen wurden. Fuchs[2]) hat nun die Vermutung ausgesprochen, daß die Verschleierung gerade nur der mehr oder weniger alkalischen Bromsilberschichten durch Säuren darauf beruhen könnte, daß bei der Säurewirkung die Spuren von Alkali in der Schicht neutralisiert würden, und somit eine Neutralisationslumines-

Phot. Industrie, 1916, Nr. 47. Eine sehr gute kritische Literaturzusammenstellung über die H_2O_2-Reaktion brachte neuerdings W. Clark, Brit. Journ. of Phot., Dez. 1923. In jüngster Zeit stellte W. Clark (Photogr. Journ. Vol. LXVI, [1926] S. 78; auch Phot. Ind. 1926, Nr. 14, S. 358) Versuche über den Einfluß von Katalase (Kartoffelextrakt) auf die H_2O_2-Zersetzung an. Er konnte indessen keine Beschleunigung der Wirkung auf die photographische Platte erzielen und ist der Ansicht, daß dies gegen die Lumineszenz-Hypothese spreche. Die chemische Wirkung des Peroxyds auf die Platte hält er für noch sehr „obscure". . . . Über frühere Versuche über Katalysatoren bei der Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion vgl. Lüppo-Cramer, Phot .Ind. 1916, Nr. 43. Diese Versuche hatten allerdings ein anderes Ziel als die von Clark, indem sie durch geeignet imprägnierte Packpapiere (MnO_2 u. a.) das photechisch wirkende H_2O_2 aus Terpenen im Holze usw. unschädlich machen wollten, ehe es die Platte erreicht.

1) Vgl. auch Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1925, Nr. 11. Bemerkenswert erscheint auch, daß die Leukobasen derselben Desensibilisatoren, die derartige Verschleierungen verhindern, diese Wirkung nicht mehr ausüben, ebenso wie sie nicht desensibilisieren (S. S. 689).

2) Phot. Ind. 1924, S. 649.

zenz auftreten könnte. Die Richtigkeit dieser Vermutung ist aber von vornherein nicht sehr wahrscheinlich. Denn zunächst ist nach M. Trautz[1]) eine Neutralisationslumineszenz in homogenen flüssigen Lösungen bisher überhaupt noch nicht beobachtet worden. Die in den fraglichen Schichten zurückgebliebenen Spuren von Alkali könnten zudem wohl nur ganz minimal sein. Ich habe überdies auf folgende Weise einen experimentellen Entscheid in dieser Frage herbeizuführen gesucht[2]).

Würde es sich bei der Verschleierung schwach alkalischer Bromsilbergelatineschichten durch Säuren tatsächlich um eine Neutralisationslumineszenz handeln, so sollte man doch annehmen, daß auch bei einer Neutralisation der Schicht in umgekehrter Richtung, d. h. bei der Behandlung zuerst angesäuerter Schichten mit Alkali eine solche Lumineszenz und damit Schleierbildung auftreten würde. Dies ist aber nicht der Fall und die von Fuchs angedeutete Möglichkeit einer Neutralisationslumineszenz scheint mir daher nicht vorzuliegen.

Fragt man nun, worauf denn die bei gewissen Plattensorten entscheidende Wirkung der Alkalivorbehandlung der Schicht auf die nachherige Säurereaktion beruhen mag, so ist die bereits in meinen Ausführungen über die „Keimaktivierung" des latenten Lichtbildes[3]) versuchte Deutung als Peptisation der Reifungskeime auch hier sehr naheliegend. Denn alle Reaktionen deuten darauf hin, daß die Schleierbildung durch Säuren eine Vorstufe der Keimzerstörung ist, eine durch viele Versuche gestützte Auffassung, die ich in einer Arbeit: „Schleierbildung und Keimzerstörung"[4]) kürzlich erneut diskutiert habe und später[5]) durch weitere Versuche mit verschiedenen Oxydationsmitteln ergänzte. Für dieses Stadium des chemischen Angriffes durch schwache Säuren aber ist der hohe Dispersitätsgrad der Reifungskeime, wie er durch Peptisation erzielt wird, bzw. bei Ammoniakemulsionen wahrscheinlich schon von vornherein vorhanden ist, Voraussetzung. Die a. a. O. von mir beschriebenen Versuche zeigen in ihrer Gesamtheit nicht nur, daß

1) M. Trautz, Privatmitteilung.
2) Phot. Ind. 1924, Nr. 50.
3) Zeitschr. f. wiss. Photogr. Bd. 23 (1925) S. 129. Dieses Buch S. 228.
4) Camera (Luzern), 3. Jahrg., Nr. 1, 1924. S. auch eine spätere Arbeit Phot. Ind. 1925, Nr. 11.
5) Phot. Ind. 1925, Nr. 11, s. auch dieses Buch S. 227, Fußnote.

die Verschleierung durch Säuren usw. Oxydationsvorgänge und die Vorstufe einer völligen Keimzerstörung sind, sondern auch, daß gerade die teilweise Wiederüberführung der Reduktionskeime in Photobromid die stärkste Wirkung in dieser Richtung hat.

Selbstverständlich kann durch die Überführung eines Teiles der Schleierkeimsubstanz in lösliches Silbersalz oder in Photobromid die absolute Menge an Keimsubstanz nicht vermehrt werden, sondern sie muß im ersteren Falle (bei der Wiederreduktion des vorübergehend in lösliches Silbersalz übergeführten Silbers) gleich bleiben und im zweiten Falle sogar abnehmen. Aber wie bei so vielen photographischen Reaktionen kommt es auch hier nicht so sehr auf die Gewichtsmenge wie auf die spezifische Oberfläche des Keimmaterials und seine Verteilung an.

Man kann sich nun sehr wohl vorstellen, daß bei der Einwirkung von silberlösenden bzw. oxydierenden Agenzien auf die Keimsubstanz sich vorübergehend ein an der Kornoberfläche adsorbiertes, leicht reduzierbares Silbersalz bildet, dessen Silber nach seiner erneuten Bildung zu Beginn der Entwicklung infolge einer größeren Oberfläche auch eine größere Wirkung bei der Auslösung des Hervorrufungsprozesses entfaltet als vorher. Wir haben unter diesen Umständen dieselbe Art von Verschleierung, wie sie nach dem Zusatze überschüssigen Silbernitrates zur Emulsion auftritt. Diese Erklärung der Verschleierung wurde schon vor längerer Zeit[1]) von mir gegeben und die Reaktion als „Schleierkeimanätzung" bezeichnet. Auch W. Clark[2]) schließt sich neuerdings in einer Arbeit über die Wasserstoffsuperoxydreaktion, in der er allerdings im übrigen einen andern Standpunkt einnimmt als ich, meiner Auffassung der schleierbildenden Wirkung der Säuren an. Im übrigen muß ich auf die zitierte Abhandlung in der „Camera" verweisen.

Kann man also die Wirkung einer Alkalivorbehandlung der Emulsionsschicht auf die Verschleierung durch Säuren auf eine leichtere chemische Angreifbarkeit der peptisierten Keime zurückführen, so fragt es sich noch, in welcher Weise denn die Säurewirkung durch die desensibilisierenden Farbstoffe verhindert werden kann. Auch hier ist eine restlose Erklärung nicht gar einfach und vielleicht zurzeit überhaupt noch nicht in befriedigender Weise zu

1) z. B. Phot. Ind. 1914, Nr. 10.
2) Brit. Journ. of Phot. Dez. 1923.

geben, da wir über die Wirkungsart der Desensibilisatoren noch keine sichere Erkenntnis besitzen. Solange wir aber keinerlei andere, geschweige denn bessere Erklärung für die Wirkung der desensibilisierenden Agenzien haben, möchte ich meine Auffassung der Desensibilisatoren als schwach oxydierend wirkender Agenzien trotz mancherlei (auch eigener) Bedenken doch nicht aufgeben. Ich habe meine Anschauung hierüber in einer Anzahl von Arbeiten [1]) vertreten, auf die ich verweisen muß, und möchte nur auf zwei neuere Stützen der Oxydationstheorie der Desensibilisierung besonders aufmerksam machen.

Das gewöhnliche Negativsilber wird durch Desensibilisatoren, wie Janusgrün B und Methylenblau in Gegenwart von Thiosulfat, Rhodansalz oder Zyankalium bei saurer Reaktion direkt analytisch nachweisbar in Lösung gebracht [2]). Ferner wirken die Leukobasen derselben Farbstoffe, die starke Desensibilisatoren sind, nicht mehr empfindlichkeitsverringernd [3]). Diese Tatsachen scheinen mir doch ziemlich eindringlich dafür zu sprechen, daß die Desensibilisatoren als oxydativ wirkende Agenzien nicht nur gegen die Entstehung der Belichtungssilberkeime wirken, sondern unter besonders günstigen Bedingungen auch fein verteiltes Silber angreifen und damit dessen normale Reaktionen in der photographischen Schicht verhindern können. Da nun nachweislich alle oben berührten Arten von sekundärem Schleier schon ursprünglich in der Schicht vorhandene Silberspuren zur Voraussetzung ihrer Entstehung haben, so ist der Einfluß der keimzerstörenden Desensibilisatoren eigentlich nicht unverständlich. Wichtig sind in dieser Beziehung auch meine Versuche über die Desensibilisierung entkeimter Platten [4]), aus denen doch hervorzugehen scheint, daß durch die Desensibilisatoren in erster Linie auch die Reifungsreduktionskeime angegriffen werden.

Faßt man mit Fuchs die Wirkung einiger schleiernder Agenzien als Lumineszenzwirkung auf, so kann man zwar verstehen, daß die gewöhnlichen sehr lichtempfindlichen Trockenplatten auch stark auf jene Eindrücke reagieren, während sehr wenig gereifte

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1922, Nr. 35; Transact. Faraday Soc. Nr. 56 Vol. XI X, Part. 2, Nov. 1923, p. 389 u. f. — Dieses Buch S. 678 u. f.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1923, Nr. 45/46; dieses Buch S. 684.

3) Lüppo-Cramer, Die Photogr. Stäfa-Zürich 1925, S. 1; auch Phot. Ind. 1925, Nr. 3; dieses Buch S. 689.

4) Camera a. a. O.

Schichten wie Diapositivplatten überhaupt intakt bleiben, denn bei Annahme der Lumineszenztheorie sollte sich ja ein vollständiger Parallelismus mit der Lichtwirkung ergeben. Die starke Wirkung einer vorherigen Peptisation der Keime läßt sich aber durch die Lumineszenztheorie nicht erklären, nicht nur nicht bei der Verschleierung durch Säuren, sondern auch nicht bei der als Tribolumineszenz deutbaren Verschleierung beim Eintrocknen mit Neutralsalzen [1]), denn die Wirkung einer Peptisation auf die normale Lichtempfindlichkeit ist verhältnismäßig unbedeutend. Zudem ist ein wirklicher Parallelismus in der Wirkung der als luminesszierend angenommenen Agenzien mit der normalen Lichtempfindlichkeit offenbar gar nicht einmal vorhanden. Denn ich fand zahlreiche Emulsionen, die bei viel geringerer Empfindlichkeit gegenüber einer andern eine viel höhere Empfindlichkeit gegenüber der Schleierbildung durch Säuren, H_2O_2 und Neutralsalze zeigten, auch wenn beide Arten von Schichten vorher peptisiert worden waren. Selbst die durch Kupferionen katalysierte Luftschleierbildung fand ich mehrfach viel intensiver auf Plattensorten, die gegen die gewöhnliche Lichtwirkung um 20—30° E.-H. weniger empfindlich waren als andere. Auch hier scheint es mehr auf die Dispersität, Quantität und Verteilung der Reduktionskeime, vielleicht auch auf den absoluten und topographisch verschiedenen Jodsilbergehalt anzukommen, was ja durchaus nicht ganz parallel mit der Lichtempfindlichkeit zu laufen braucht [2]).

Gegenüber dem Bestreben, die Verhinderung der Schleierreaktionen durch Desensibilisatoren darauf zurückzuführen, daß es sich hierbei um Strahlungseffekte handele, möge auch noch darauf hingewiesen werden, daß die von mir versuchte Deutung wenigstens eines Teiles jener Schleierarten als Folge rein chemischer Reaktionen den Vorzug hat, nicht nur eine bloße Parallele mit der Lichtwirkung herzustellen, wobei die Natur der Desensibilisation unerörtert bleibt, sondern beide Erscheinungskomplexe auf eine gemeinsame tiefer liegende chemische Ursache zurückzuführen. Schließlich sei auch schon hier erwähnt, daß auch die später noch

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1922, Nr. 50; Phot. Korr. 1916, S. 232.

2) Ähnlich scheint auch folgender Fall zu liegen Wightman, Trivelli und Sheppard (Journ. Franklin Inst. 1925, S. 344) teilen neuerdings die Beobachtung mit, daß H_2O_2 eine stärker verschleiernde Wirkung auf die kleineren und mittelgroßen Körner einer Platte ausgeübt hätte als auf die größeren, während die Lichtwirkung die größten Körner zuerst affizierte.

zu besprechenden Schleierbildungen infolge einer Behandlung der Platte mit Arsenit und unter bestimmten, noch nicht genügend geklärten Bedingungen auch mit Zinnchlorür durch desensibilisierende Farbstoffe stark beeinträchtigt werden[1]), was wieder sehr wohl zu verstehen ist, wenn man die chemische Wirkung der oxydierend wirkenden Farbstoffe auf das höchstdisperse Silber als Ursache der Reaktion unterstellt, während man doch unmöglich in all diesen verschiedenartigen Fällen einfach Lumineszenzerscheinungen annehmen kann.

Ein besonders schwieriges Kapitel ist die Schleierbildung durch Farbstoffe, die auch in der Praxis eine große Rolle spielt, über deren Ursache aber noch nichts Sicheres bekannt ist[2]). Schleierbildende Farbstoffe finden sich sowohl unter den Sensibilisatoren wie unter den Densibilisatoren; soviel aber bisher bekannt geworden ist, wirken ausschließlich basische Farbstoffe schleierbildend. Dies könnte damit im Zusammenhang stehen, daß basische Farbstoffe nicht nur das normalerweise negativ geladene Silbersol ausflocken[3]), sondern auch das gleichsinnig geladene Solgemisch von Bromsilber und Silber unter Bildung von regelrechtem Photobromid koagulieren[4]). Da die Bildung von Photobromid eine wesentliche Voraussetzung für den Prozeß der chemischen Entwicklung ist[5]), so könnte man sich die Schleierbildung sowohl wie die Entwicklungsbeschleunigung durch basische Farbstoffe durch eine derartig begünstigte Photobromidbildung erklären. Es könnte sich aber auch um eine Adsorptionsverdrängung handeln, die Schutzwirkung der Gelatine durch den Farbstoff mehr oder weniger weitgehend aufgehoben werden. (Kolloid-Zeitschr. Bd. XVIII, 1916, S. 163.)

Die Schleierbildung durch basische Farbstoffe scheint im allgemeinen nicht abhängig davon zu sein, welcher Entwickler zur Anwendung kommt, während die Entwicklungsbeschleunigung des

---

1) Phot. Ind. 1924, Nr. 46.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1916, S. 113, 323, 410; Koll.-Zeitschr. 18, 163, 1916; 19, 17. 1916; Phot. Korr. 1916, S. 232; Phot. Rundsch. 1916, S. 221, Negativentwicklung bei hellem Lichte". 2. Aufl. Leipzig, Ed. Liesegangs Verlag (M. Eger) 1922, S. 161 u. f.

3) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr., 2. Aufl. Dresden 1921, S. 59.

4) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1922, Nr. 1. Dieses Buch S. 180.

5) Lüppo-Cramer und R. E. Liesegang, Kolloid-Zeitschr. 9, 290; Eders Jahrb. 1912, S. 18.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

latenten Bildes durch Farbstoffe in prägnanter Weise nur dann auftritt, wenn man mit Hydrochinon hervorruft[1]). Auch die Entwicklungsbeschleunigung durch Zusatz von Neutralsalzen zum Entwickler[2]) zeigt sich ausgeprägt nur bei Verwendung von Hydrochinon. Da diese Eigenart des Hydrochinonentwicklers aber nicht zutage tritt, wenn durch Fernhaltung von Sulfit der alkalischen Lösung die Gelegenheit geboten wird, Oxydationsprodukte zu bilden, die Farbstoffen nicht ganz unähnlich wirken[3]), so läßt sich die Eigentümlichkeit des normalen stets sulfithaltigen Hydrochinonentwicklers auch darauf zurückführen, daß ihm jene Oxydationsprodukte im allgemeinen fehlen. Manche Arten von Schleierbildung unter ganz bestimmten Verhältnissen treten übrigens auch in ausgesprochener Weise nur dann auf, wenn in Hydrochinon entwickelt wird[4]) Recht rätselhaft sind auch die Schleierbildungen gerade in Gegenwart des sonst schleierwidrigen Phenosafranins im Neolentwickler in Gegenwart von Mangan und Eisensalzen[5]).

Da die Farbstoffe, wie bereits in einem früheren Abschnitt[6]) ausgeführt wurde, in größerer Konzentration auch Schutzwirkungen ausüben, insofern als sie nicht nur die auf Kornvergrößerung beruhende Reifung des Bromsilbers, sondern auch die Reduktionskeimbildung verlangsamen, andererseits unter Umständen aber auch die Entwicklung und die Schleierbildung bei dieser verzögern können, so ist es zweckmäßig, die doch offenbar mit diesen Erscheinungen in einem Zusammenhang stehende Schleierbildung durch Farbstoffe in einem besonderen Kapitel über die mannigfaltige Wirkung der Farbstoffe auf den Entwicklungsvorgang im allgemeinen weiter zu erörtern.

In den klassischen Untersuchungen von Carey Lea über die Photohaloide[7]) spielte die Wirkung des Hypophosphites auf die Silberhaloide eine große Rolle, denn Lea selbst glaubte[8]), daß

1) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. 18, 163, 1916, „Negativentwicklung" usw., S. 91.
2) Kolloid-Zeitschr. 15, 164, 1914.
3) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung, S. 91.
4) Lüppo-Cramer, Die Photogr. Stäfa-Zürich 1921, Nr. 3.
5) „Negativentwicklung", S. 165.
6) Zeitschr f. wiss. Photogr., 23, 137, 1925. dieses Buch S. 24.
7) Kolloides Silber u. d. Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908.
8) a. a. O. S. 49.

diese Reaktion ihn in den Stand gesetzt habe, das große Geheimnis des latenten Bildes einigermaßen zu enthüllen. Ich stellte demgegenüber fest[1]), daß die von dem sonst in jeder Weise so zuverlässigen Carey Lea angestellten Versuche mit Hypophosphit nicht reproduzierbar sind und daß insbesondere die Löslichkeit der Silberhaloide in Hypophosphit, die später auch von Perley[2]) behauptet worden war und die ebenfalls von mir nicht bestätigt werden konnte, anscheinend auf eine Verunreinigung des von Lea und Perley benutzten amerikanischen Hypophosphits durch Thiosulfat zurückzuführen sei. Diese Vermutung wurde von W. D. Bancroft[3]), sowie von G. A. Perley[4]) experimentell bestätigt und die sekundären Schleier, die durch die Behandlung der Platte mit Hypophosphit entstehen, verlieren damit wenigstens in bezug auf die Bromsilbergelatine an Interesse.

Neuerdings spielt in der englischen und amerikanischen Fachliteratur die Reaktion arsenigsaurer Salze auf die photographische Platte eine große Rolle, indem verschiedene Autoren übereinstimmend der Ansicht sind, daß die Arsenite in ähnlicher Weise auf das Bromsilber wirken wie die strahlende Energie, d. h. sekundären latenten Schleier erzeugen. Besonders W. Clark[5]) hat sich eingehend mit dieser Materie befaßt, doch zeigte der Verfasser in zwei Abhandlungen[6]), daß Clark von falschen Voraussetzungen ausgeht, wenn er aus der Arsenitreaktion wichtige Schlußfolgerungen für das latente Bild zieht.

Die Arsenitreaktion besteht offenbar nur darin, daß dieses Salz leicht zersetzliche Komplexverbindungen mit dem Bromsilber bildet, die bei der Entwicklung unter intermediärer Silberkeimbildung die Reduktion des Bromsilberkornes beschleunigen. Clarks Hauptargument für seine Auffassung, daß das gewöhnliche käufliche Natriumarsenit mit dem Bromsilber keinen Komplex bilde und daher meine Deutung der Reaktion nicht richtig sei, ist inzwischen durch Untersuchungen von S. E. Sheppard, E. P. Wightman und

1) Phot. Korr. 1911, S. 312.

2) Journ. of Physical Chemistry **13**, 648, 1909.

3) Journ. of Physical Chemistry **14**, 295, 1910.

4) Eders Jahrb. 1912, S. 446.

5) Photogr. Journ., Mai 1923 u. Nov. 1923.

6) Phot. Ind. 1923, Nr. 35/36; 1924, Nr. 46.

A. P. H. Trivelli[1]) als hinfällig erwiesen worden. Den Arseniten ähnlich wirken sehr stark verdünnte Lösungen von Zinnchlorür[2]).

Ähnlich ist wohl auch die Schleierbildung durch Thallonitrat zu deuten. Setzt man Tropfen von 1 proz. Thallonitratlösung auf Trockenplatten und läßt 5 Minuten lang wirken, so entstehen bei der normalen Entwicklung starke Reduktionen von farbigem oder braunem Silber. Auch wenn man Thalliumnitrat zur Silbernitratlösung (etwa 0,5% vom Silbernitrat) bei der Herstellung einer (neutralen) Bromsilberemulsion zufügt, entstehen intensive Schleier.

Zum Schluß möge noch kurz die Erscheinung des Randschleiers erwähnt werden. Es ist klar, daß alle Einflüsse, die beim Lagern von Trockenplatten sich geltend machen können, am ersten an den Rändern der Platte auftreten, schädliche Dämpfe und Gase, etwaige Säuren usw. im Packmaterial wirken hier natürlich zuerst. Bei sehr alten Platten beobachtet man bisweilen sogar direkt schon, d. h. ohne Entwicklung, einen dunklen Rand, der oft mehr oder weniger metallisch glänzend ist. Erfahrungen über ein ähnliches Verhalten von Schichten aus kolloidem Silber oder auch von Silberspiegeln machen es wahrscheinlich, daß in solchen Fällen manchmal Spuren von Schwefelwasserstoff Schwefelsilber gebildet haben können.

Wenn nun auch bisher anscheinend noch keine entscheidenden Versuche darüber angestellt worden sind, wie sich Platten bei sehr langer Aufbewahrung halten, wenn man durch geeignete Vorsichtsmaßregeln, etwa durch Einschmelzen in Glas, jede schädliche Einwirkung von außen fernhält, so kann doch kaum für jede Art von Randschleier die Außenwelt verantwortlich gemacht werden. Bei den oben erwähnten Fällen von Randschleierbildung erstreckt sich der Schleier nicht nur auf die Gußränder, sondern oft ebenso weitgehend auf die Schnittränder, während das, was man gemeiniglich Randschleier nennt, bekanntlich vorwiegend nur an den Gußrändern auftritt.

Für diese Erscheinung hat zuerst B. Homolka[3]) eine einleuchtende und höchstwahrscheinlich auch zutreffende Erklärung gegeben. Homolka kommt auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebnis, daß der an den Gußrändern auftretende Randschleier daher rührt, daß beim Trocknen der Platten die Spuren von löslichem Bromsalz in der gallertartigen Emulsionsschicht von den zuerst trocknenden Rändern, die ja immer etwas dünner sind als der übrige Teil der Platte, nach der Mitte zu diffundieren. Die Ränder bleiben also frei von Bromsalz, während der Hauptteil der Schicht diese Bromsalze enthält. Das Bromsalz wirkt aber gegen die Verschleierung bei der langsamen Selbstreduktion der Bromsilbergelatine wie die Bromide im Entwickler; der ganz bromsalzfreie Rand wird daher ungleich eher verschleiert als das Innere.

---

1) Journ. Franklin Instit. 1924, S. 629 u. f.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1924, Nr. 46.

3) B. Homolka, Phot. Korr. 1905, S. 550. S. auch R. Ed. Liesegang, „Trockenerscheinungen bei Gelen", Gedenkboek J. M. van Bemmelen, Helder 1910, S. 33.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Ist also im allgemeinen auch die Entstehung des Randschleiers wohl auf innere Vorgänge in der Schicht zurückzuführen, so wird doch natürlich der an sich weniger widerstandsfähige Gußrand der Platte auch besonders empfindlich gegen die mannigfachen äußeren Einflüsse sein. Die räumliche Ursache einer stärkeren Wirkung äußerer Einflüsse an den zugänglicheren Rändern wird also durch die inneren Verhältnisse in der Schicht unterstützt.

Eine interessante Analogie zum Randschleierphänomen, die für Homolkas Erklärung spricht, teilte R. Ed. Liesegang[1]) mit. Dieser Forscher versetzte eine Gelatinelösung mit Salzsäure, goß sie auf Glasplatten und ließ trocknen. Wurde die Platte dann in Wasser gelegt, so löste sich die durch die Säure zerstörte Gelatineschicht auf, während nur ein schmaler Rand bestehen blieb, weil hier die Salzsäure beim Eintrocknen zuerst wegdiffundiert war. Liesegang macht auch darauf aufmerksam, daß das Wegdiffundieren der Salze nicht nur von den Rändern aus, sondern auch von der Oberfläche nach der Tiefe der Schicht zu erfolgt und daß daher die eingetrocknete Gelatineschicht auch an der Oberfläche salzärmer sein muß als in der Tiefe. Auch hierfür gibt es photographische Beispiele. Bei physikalischer Entwicklung in ihren verschiedenen Varianten treten oft Schleier auf, die ihren Sitz an der äußersten Oberfläche haben, da man sie nach dem Entwickeln verhältnismäßig leicht abreiben kann; auch derartig abreibbare Randschleier beobachtet man häufig.[2])

Zur Kenntnis der Schleierbildung durch Metalldämpfe ist eine Abhändlung von C. Zenghelis: „Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur" (Z. f. phys. Chem. Bd. 57 (1907), S. 90) von Bedeutung. Vgl. hierzu Bemerkungen von Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1912, Nr. 36.

Die im vorstehenden Abschnitt erwähnten Untersuchungen über die Schleierzerstörung durch p-Phenylendiamin beziehen sich ausschließlich auf solche Schleier, die entweder durch absichtliche Überdigerierung von Emulsionen oder durch freiwillige Selbstzersetzung fertiger Trockenplatten infolge langer Lagerung entstanden waren, also auf den sogenannten chemischen Schleier. Dieser „chemische" Schleier ist aber etwas wesentlich anderes als der durch Vorbelichtung entstandene, was vielfach übersehen wird.

Neuerdings hat W. Clark[3]) die Zerstörung der Lichtempfindlichkeit von Bromsilberplatten durch reine Chromsäure unter verschiedenen Verhältnissen studiert und gefunden, daß die Empfindlichkeit ganz besonders dann stark herabgedrückt wird, wenn die Schichten schon vorher belichtet waren. Diese Tatsache ist zwar nicht neu, aber anscheinend wenig bekannt. Sie liegt, wie

---

1) Gedenkboek van Bemmelen, Helder 1910, S. 33.

2) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 179.

3) W. Clark, Photogr. Journal, May 1923. S. auch S. E. Sheppard, Colloid Sympos. Monogr. Sonderdruck S. 3 u. 4.

der Verfasser[1]) schon vor Jahren ausführte, auch einem Versuche zugrunde, der 1899 von E. Albert[2]) vorgeführt wurde. Bei diesem sogenannten Albert-Versuch wird eine reichlich exponierte Bromsilberkollodiumplatte mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, gewaschen und dann wieder diffus belichtet; bei der Entwicklung erhält man dann ein direktes Positiv. Dieselbe Reaktion erhielt der Verfasser auch auf Trockenplatten und unter Anwendung von Chromsäure als oxydierendem Agens und deutete sie so, daß die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers mit steigender Adsorption an Silber (über ein bestimmtes Maximum hinaus) abnimmt, wie auch besonders deutlich meine Versuche über synthetisch hergestellte Photohaloide zeigten[3]). Auch der Astronom Wood[4]), der allerdings die Versuche von Albert und anderen nicht kannte, deutete schon die Umkehrung bei dieser Reaktion derart, daß eine Platte, die belichtet und dann mit Bichromatlösung behandelt wurde, weniger empfindlich an den Stellen sei, die vorher Licht bekommen hätten. Diese Empfindlichkeitsverringerungen nehmen bei langen Vorbelichtungen enorme Beträge an; so erhielt ich auf hochempfindlichen Platten, die stundenlang im Tageslicht gelegen hatten, eine Empfindlichkeitsverringerung auf den 5000. Teil[5])!

Es ist nun nicht uninteressant, daß auch diese Verhältnisse sich bei der chemisch anscheinend doch wesentlich anders gearteten Reaktion des Phenylendiamins wiederfinden, d. h. die Befreiung von chemischem Silber gelingt zwar auch ohne allzu große Einbuße an Lichtempfindlichkeit; sind aber die Platten mehr oder weniger lange diffus vorbelichtet worden, so ist eine Wiederherstellung nur auf Kosten eines beträchtlichen Teiles an Empfindlichkeit möglich. Dieser Verlust ist im allgemeinen auch hier so groß, daß von erheblichen Lichtmengen getroffene Platten für eine Restaurierung praktisch überhaupt nicht mehr in Frage kommen.

Bei allen Reaktionen des Silbers in der photographischen Schicht ist seine topographische Verteilung in bezug auf das Halogensilber, aus dem es entstand, von entscheidender Bedeutung. Die Schutzwirkung, die das Halogensilber dem in ihm durch Belichtung oder

1) Phot. Korr. 1909, S. 493; Lüppo-Cramer, „Das latente Bild", Halle 1911, S. 28.

2) Archiv für wiss. Photogr., Bd. I, S. 285; Bd. II, S. 4, 13, 21, 52. Zeitschr. für wiss. Photogr., Bd. II, S. 415.

3) Atelier d. Photogr. 1909, Heft 11.

4) Astrophysical Journal Vol. XVII (1903), S. 368.

5) Atelier d. Photogr. 1909, Heft 11.

auch schon bei der Reifungsreduktion entstandenen Silberkeimmaterial angedeihen läßt, ist nun in der Tat sehr weitgehend. Zwar nimmt unter sonst gleichen Verhältnissen die keimzerstörende Wirkung der Agenzien mit steigendem Oxydationspotential des Silberlösungsmittels zu [1]), aber selbst die stärksten Oxydationsmittel sind nicht imstande, das Silber weiter als an der Kornoberfläche anzugreifen. So bleibt die nach solarisierender Belichtung direkt sichtbare Schwärzung nach der Behandlung mit starken Silberlösungsmitteln unverändert erhalten, obgleich das solarisierte Bild hierbei ins normale umgekehrt wird, worauf der Verfasser [2]) zuerst hinwies und was auch J. M. Eder [3]) bestätigte. K. Schaum [4]) beschrieb zuerst, daß man selbst bis zur Solarisation belichtete Platten durch Behandlung mit Ammoniumpersulfat für eine neue Aufnahme wieder bereit machen kann. Lüppo-Cramer [5]) erhielt die gleiche Wirkung mit Wasserstoffsuperoxyd und beobachtete, daß auch hierbei die direkt sichtbaren Schwärzungen, die die Solarisation stets liefert, erhalten bleiben. Gibt man dem Silberlösungsmittel (Salpeter- oder Chromsäure) gleichzeitig auch ein geeignetes Bromsilberlösungsmittel, wie z. B. Rhodansalze, zu, so wird zwar die Solarisation noch weiter zurückgedrängt, aber selbst hierbei ändert sich nicht das direkt sichtbare „Photobromid“ [6]). Es ist daher nicht merkwürdig, daß auch durch das keimzerstörende Phenylendiamin das direkt sichtbare Bild nicht merklich angegriffen wird. Die Solarisation wird aber auch hierbei in ganz ähnlicher Weise (nach der Belichtung) aufgehoben wie durch starke Oxydationsmittel. Da sich die zerstörende Wirkung auch beim Phenylendiamin nur an der Kornoberfläche des Bromsilbers geltend machen kann, so ist die Abschwächung des latenten Bildes bei nachfolgender physikalischer (Kornoberflächen-) Entwicklung noch ungleich intensiver als bei der gewöhnlichen Hervorrufung. Legt man andererseits nach der Behandlung des Bildes mit der Diaminlösung tiefer liegende Keime durch Behandlung mit JK-Lösung bloß, so ist der Abschwächungseffekt wieder ganz beträchtlich geringer. Auch diese

1) Vgl. Lüppo-Cramer, „Über Adsorptionsschutzhüllen“. Phot. Korr. 1914, S. 301.

2) Phot. Korr. 1902, S. 694.

3) J. M. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 286.

4) Phot. Korr. 1902, S. 583; Phot. Mitteil. 1902, S. 224.

5) Phot. Korr. 1902, Dezember, unter IV.

6) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 155.

Verhältnisse wurden schon bei der Abschwächung des latenten Bildes mit saurer Pinaflavollösung beobachtet [1]).

Der mehr oder weniger okkludierte oder isolierte Zustand, in dem sich das Silber in der photographischen Schicht befindet, läßt auch folgende Reaktionen einigermaßen verstehen. Die Verschleierung der gereiften Bromsilberschichten durch Säuren setzt das Vorhandensein von Silberkeimen voraus, die relativ leicht angreifbar sein müssen, da diese Verschleierung eine Vorstufe der Keimzerstörung ist [2]). Die auf keimaktivierten Schichten [3]) durch die Dämpfe von Essigsäure, Salpeter- oder Salzsäure entstehenden latenten Schleier werden durch eine Vorbehandlung mit saurer p-Phenylendiaminlösung [4]) am Zustandekommen vollständig verhindert, die Lichtempfindlichkeit aber verhältnismäßig nur wenig, nämlich um durchschnittlich etwa 10° Eder-Hecht herabgesetzt. Derjenige Teil der Reifungsreduktionskeime, der die Ursache der Verschleierung durch Säuren ist, wird also durch das salzsaure Diamin leichter angegriffen als derjenige, der die erhöhte Lichtempfindlichkeit einer gereiften Bromsilberschicht verursacht.

Wie schon aus älteren Versuchen des Verfassers [5]) hervorgeht, wirken eigentliche Bromsilberlösungsmittel in gewisser Beziehung ganz ähnlich wie die später als spezifische Adsorptionsverdrängungsmittel erkannten Farbstoffe und Entwicklersubstanzen, ja man kann vielleicht auch das so besonders stark wirkende p-Phenylendiamin als einen Übergang von den nur adsorbierten basischen Substanzen zu den Bromsilberlösungsmitteln betrachten. Wurde doch auch von Lumière und Seyewetz [6]) festgestellt, daß p-Phenylendiamin zusammen mit Sulfit mehr Bromsilber löst als Sulfit allein.

Die keimisolierende Wirkung eigentlicher Bromsilberlösungsmittel zeigt sich auch besonders deutlich in folgenden neuen Versuchen. Latente Bilder auf Bromsilber-Diapositivplatten wurden zwei Minuten lang in folgender Lösung gebadet: 20 ccm Rhodankaliumlösung 10prozentig, 20 ccm Essigsäure 10 proz., 60 ccm Wasser.

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1923, Nr. 11/12.

2) Lüppo-Cramer, „Camera“ (Luzern) 1924, III. Jahrg., Nr. 1. Dieses Buch S. 227.

3) Phot. Ind. 1924, Nr. 13. Dieses Buch S. 228.

4) 20 ccm p-Phenylendiaminlösung 1 : 1000, 10 ccm KBr 1 : 10, 5 ccm Essigsäure 10 Proz., aufzufüllen auf 100 ccm. Badedauer 3 Minuten, dann waschen.

5) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 77 ff.

6) Phot. Korr. 1904, S. 502.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Nach kurzem Waschen wurden sie neben nur in Rhodansalzlösung bzw. nur Essigsäure der entsprechenden Konzentration gebadeten Kontrollplatten chemisch wie auch physikalisch entwickelt. Es zeigte sich dann, daß die latenten Bilder durch die angegebene Mischung um 40 bis 50 Grad Eder-Hecht abgeschwächt waren, während Rhodansalz allein wie auch Essigsäure allein fast ohne Wirkung waren. Auch mit Thiosulfat ließ sich ein ähnlicher Effekt erzielen. (5 g Thiosulfat, 1 g Kaliummetabisulfit, 250 ccm Wasser. Von dieser Vorratslösung 40 bis 50 ccm, 20 ccm Essigsäurelösung 10 proz., aufgefüllt auf 100 ccm.) [1])

Von den bisher untersuchten Vertretern der Phenylendiamine hatte sich das p-Produkt als das wirksamste gegenüber dem latenten Bilde erwiesen. Ich untersuchte neuerdings noch einige andere Körper dieser Klasse. (Alle als salzsaure Salze.) o-Toluylendiamin schwächt kaum ab. Dimethyl-p-Phenylendiamin wirkt ungefähr ebenso stark wie p-Phenylendiamin, Tetramethyl-p-Phenylendiamin dagegen ganz erheblich schwächer. Nebenbei bemerkt ist das Entwicklungsvermögen des Dimethyl-p-Phenylendiamins (in sodaalkalischer Lösung) ganz erheblich größer als das des p-Phenylendiamins; es übertrifft sogar das des Hydrochinons.

---

1) Besonders überzeugend dafür, daß eine gleichzeitige Lösungsmöglichkeit des Halogensilbers den Angriff auf das in ihm inkorporierte Silber erleichtert, ist auch die Tatsache, daß Salzsäure die Photohaloide leichter und weitgehender zerstört als Salpetersäure. (Lüppo-Cramer. Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 92.)

ACHTES KAPITEL.

DAS SILBER IN DER PHOTOGRAPHIE.

Die Fülle der Erscheinungen, die uns einerseits das Halogensilber im Reifungsprozeß, andererseits das Silber des noch latenten Bildes trotz seiner außerordentlich kleinen Menge darbietet, wird vielleicht noch übertroffen von der Mannigfaltigkeit der Formen und Farben des Silbers, die auch zu einem großen Teil wieder in den Varianten des photographischen Entwicklungsprozesses zutage treten.

In ähnlicher Weise, wie man vor den Untersuchungen Carey Leas die kolloiden Formen des Silbers durch Suboxyde und andere chemische Verlegenheitskörper erklären wollte, hatte man schon früh die verschiedenartigen Silberniederschläge, wie sie bei der Elektrolyse von Silbersalzen entstehen, als Silberhydrüre deuten wollen. Demgegenüber stellte J. C. Poggendorff[1]) 1848 in einer Arbeit: „Über die angeblichen Hydrüre des Silbers und einiger anderer Metalle" fest, daß es sich hierbei stets um verschiedene Zustände des Metalles handele. Poggendorff sagt:

„Es ist beinahe unmöglich, die mannigfaltigen Erscheinungen, die bei diesem Prozeß auftreten, im Detail zu beschreiben; aber es ist auch unnötig, da sie alle ihre Erklärung ganz einfach darin finden, daß dort, wo die Stromintensität hinreichend groß ist, ein dunkler, und wo sie es nicht ist, ein mehr oder weniger heller und selbst silberweißer Niederschlag entsteht."

Poggendorff beobachtete auch zuerst die leichte Umwandlung des schwarzen Silbers in das helle und hebt hervor, „daß aber, was einmal die Farbe verändert hat, sich nicht wieder in Schwarz verwandeln läßt". Er sagt ferner:

„So knüpft sich an diesen Niederschlag ein nicht unbedeutendes physikalisches Interesse, die Merkwürdigkeit nämlich, daß eine bloße Zerteilung und Auflockerung das Silberweiß des kompakten Metalles in vollkommenes Schwarz umwandelt. Das Silber steht jedoch in dieser Beziehung nicht allein; die Umwandlung findet sich auch beim Platin und mehreren anderen Metallen, sowie vermutlich bei vielen farblosen

1) Poggendorffs Annalen d. Physik u. Chem. 75. 337. 1848.

oder weißen Substanzen, denen ein hohes Brechungsvermögen eigen ist. Bei keiner Substanz wird aber meines Wissens eine solche Rückkehr aus dem schwarzen in einen helleren Zustand beobachtet, wie sie beim Silber stattfindet."

H. W. Vogel[1]) schrieb 1862: „Über die Zustände, in denen das Silber bei der Reduktion seiner Salze auf nassem Wege auftritt." Er bestätigte die Befunde Poggendorffs und sagt u. a. über die Umwandlung des schwarzen Silbers in graues bzw. weißes, daß sie freiwillig schon beim bloßen Erschüttern des Niederschlages oder beim Auswaschen auf dem Filter geschehe. Ferner erfolgt der Übergang rasch durch verdünnte Mineralsäuren, langsamer durch Essigsäure. Unter Silbernitrat aufbewahrt ist die schwarze Farbe viel beständiger. Vogel untersuchte das schwarze Silber auch mikroskopisch und er bezeichnet es als baumförmiges Silber. Er sagt: „Der schwarze Niederschlag unterscheidet sich demnach von dem später sich ausscheidenden grauen nur durch die Größe der einzelnen Kristallgestalten."

Im Gegensatz zu Poggendorff ist H. W. Vogel der Meinung, daß die Ursache der schwarzen Farbe nicht allein auf die Zerteilung zurückgeführt werden könne. Bei der Reduktion von Silbersalzlösung mit Eisenvitriol erhielt Vogel teilweise Kristalle, was schon G. Rose[2]) beschrieben hatte.

Daß das schwarze Silber einen besonders hohen Dispersitätsgrad gegenüber dem hellen besitzt, erkannte schon R. Ed. Liesegang in seinen weiter unten zu besprechenden Arbeiten. In ganz besonders umfassender und vielseitiger Weise haben sich neuerdings V. Kohlschütter und T. Toropoff[3]) mit dieser Frage beschäftigt, die u. a. den Übergang des schwarzen Silbers in weißes bei der Elektrolyse in folgender Weise beschreiben:

„Die ganz unmittelbar beobachtete Kontraktion der schwarzen Silbermasse ist demnach offenbar nur eine solche der Gesamtoberfläche und die Änderung der Farbe beruht darauf, daß ursprünglich feiner verteilte und locker aneinander gelegte kleine Kriställchen und Kristallpartikelchen, die das Licht nach allen Seiten zerstreuen, sich zu größeren Kristallen oder Aggregaten vereinigen, an deren glatteren Flächen auch das typische Reflexionsvermögen des Silbers hervortritt"[4]).

Über seine zahlreichen wertvollen Arbeiten über die Silberformen hat Kohlschütter[5]) ein zusammenfassendes Referat ver-

1) Ebenda **117.** (1) 316. 1862.
2) Ebenda **75.** 340.
3) Zeitschr. f. Elektrochem. 1913, S. 161.
4) a. a. O., S. 165.
5) Kolloid-Z. **12.** 285. 1913.

öffentlicht, auf das ganz besonders verwiesen sei. Ich möchte als ganz speziell auf die photographischen Silberformen passend nur noch folgende Stellen zitieren:

„Der Hauptunterschied zwischen den verschiedenen Arten wird sich aber fast immer auf Teilchengröße und Dispersitätsgrad zurückführen lassen, d. h. es genügt zum Verständnis der Verschiedenheiten, sich das Metall isoliert vom Medium zu denken. Bestimmend für die Beschaffenheit in dieser Hinsicht sind neben der Geschwindigkeit, mit der die Abscheidung erfolgt, die Verdünnung der Lösung, die Viskosität des Dispersionsmittels und mancherlei Umstände, die während und nach der Bildung des Silbers ihre Wirkung ausüben und unter denen der Gegenwart an der Reaktion nicht direkt beteiligter Stoffe die vielleicht größte Bedeutung zukommt." (Gesperrt von L.-C.)

Bezüglich des schwarzen Silbers, wie es bei der Elektrolyse entsteht, sagt Kohlschütter:

„. . . . das schwarze Silber verhält sich sonach ganz wie ein Metallsol, das durch OH-Ionen stabilisiert, durch H-Ionen rasch gefällt wird. Da es kristallinisch ist, hat man es als ein disperses System zu betrachten, das durch seine Mittelstellung zwischen den amorphen kolloiden Silberzerteilungen und den glänzenden kristallinischen Abscheidungen von vollständig metallischem Habitus charakterisiert ist."

Schon 1895 veröffentlichte R. Ed. Liesegang[1]) interessante Studien über das Silber, wie wir es speziell in den photographischen Prozessen vorfinden.

Liesegang reduzierte Silbernitrat mit Pyrogallol und Soda, wobei er ein rein schwarzes, sehr langsam sich absetzendes Silber erhielt, das er als „A-Form" bezeichnet. Ließ er bei der Reduktion das Alkali weg, so bildete sich ein sehr rasch sich absetzendes, sehr hell, fast weiß gefärbtes Silber („B-Form"). Liesegang fand nun, daß sich diese verschiedenen Silberformen sehr charakteristisch verschieden gegen Sublimatlösung wie auch gegen Kupferbromid verhalten. Während A durch eine konz. $HgCl_2$-Lösung sofort ausgebleicht wurde, wurde B durch diese Lösung dunkel gefärbt. A wurde, wie das Silber eines Negativs, nach der Behandlung mit $HgCl_2$ durch Ammoniak dunkel gefärbt (Verstärkung), während das mit Sublimat behandelte Präparat B durch NH_3 keine weitere Veränderung erfuhr. Ganz ähnlich wie A verhielten sich alle durch alkalische Entwickler aus Silberlösung reduzierten Silberniederschläge, während der Forscher B-Formen auch durch Reduktion mit Eisenvitriol, mit Hydrochinon und Metol (ohne Alkali)

1) R. Ed. Liesegang, „Photochem. Studien", Düsseldorf 1895, S. 28; auch Phot. Archiv 1895, S. 177.

erhielt. Die Abwesenheit von Alkali war aber nicht allein das entscheidende für die Silberform, denn auch durch Gallussäure, sowie durch o-Amidophenol ohne Alkali entstand die schwarze A-Form. Bei der Lösung der verschiedenen Silberreduktionen (nach gründlichem Auswaschen) in Salpetersäure zeigte sich nur die A-Form stets von den Oxydationsprodukten der Entwicklersubstanzen stark gefärbt, woraus Liesegang folgerte, daß die schwarze Silberform eine sehr große Adsorptionsfähigkeit besitzt. Aus diesem Grunde waren auch die durch Metol und Soda oder durch andere alkalische Entwicklerlösungen reduzierten Silberformen nach der Ausbleichung mit Quecksilberchlorid stets etwas gelblich oder bräunlich gefärbt.

Der Verfasser[1]) bestätigte 1908 die Liesegangschen Versuche und erweiterte sie nach mehreren Richtungen. Ich stellte den großen Einfluß des Sulfits und anderer Bromsilberlösungsmittel auf die Formen des reduzierten Silbers fest und untersuchte den Einfluß des Emulsionsbindemittels auf Farbe und Struktur des Negativsilbers, das auf Bromsilberkollodiumschichten, besonders in der sog. „Schnellphotographie" sich als ausgesprochenes B-Silber im Sinne Liesegangs erweist[2]). Das Negativsilber der Bromsilbergelatineplatten ist dagegen typisches A-Silber, was vor allem durch seine starke Adsorptionsfähigkeit bewiesen wird. Später[3]) gelang es mir auch, durch Peptisation des Negativsilbers durch bloßes Kochen mit Wasser dieses zu einem bräunlichen Sol von kolloider Teilchengröße abzubauen. In einem zusammenfassenden Kapitel über den Entwicklungsprozeß (S. 368) werde ich auf diese photographisch wichtigste Grundform des Silbers zurückkommen.

Das gewöhnlich im engeren Sinne als kolloides bezeichnete Silber hat uns Carey Lea[4]) in seinen grundlegenden Arbeiten herzustellen gelehrt. Nach den Leaschen Reduktionsmethoden, von denen die mit Ferrozitrat und die mit alkalischer Dextrinlösung die

1) Kolloid-Z. 3. 33, 135, 170. 1908.

2) Fügt man dem Entwickler basische Farbstoffe zu, so entsteht auch auf den Kollodiumemulsions-Platten dunkles Silber. Ähnlich wirken größere Mengen von Ferrozyankalium im Entwickler oder verdünnte Jodsalzbäder. (Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte. 2. Aufl. Leipzig 1922, S. 77.)

3) Kolloid-Z. 11. 184. 1912.

4) Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908.

wichtigsten sind, erhält man gelbe bis orangerot gefärbte klare Sole, die beim Eintrocknen in dünner Schicht oder bei langsamer Koagulation auch rein rote, violette und blaue Nuancen zeigen. Unter Zugrundelegung des Zsigmondyschen Prinzips der Auslösung von Silberreduktionsgemischen durch die Leasche Sole als Keimmaterial kann man die sämtlichen Farben des kolloiden Silbers von gelb über orange nach rot, violett und blau in haltbarer Form als Gelatinefolien herstellen[1]). Man verfährt dabei in folgender Weise.

Man fügt zu 20 ccm einer 10 proz. Lösung von gelbem Dextrin 20 ccm 10 proz. Natronlauge und 45 ccm Wasser. Hierzu gibt man 15 ccm 10 proz. Silbernitratlösung. Nach etwa 15 Minuten ist die Reduktion zu dem in der Verdünnung rein gelben Keimsol beendigt. Eine Reinigung dieses Sols ist für die weitere Benutzung als Keimflüssigkeit nicht erforderlich.

Man stellt ferner gereinigte Gelatine her, indem man Emulsionsgelatine mit dest. Wasser gründlich auswäscht. Zu 500 ccm 2 proz. Gelatinelösung von 30° fügt man 20 ccm 10 proz. Silbernitratlösung und mißt 5 mal je 100 ccm davon ab.

Das oben erwähnte ungereinigte Silbersol verdünnt man auf das 30 fache und fügt hiervon zu je 100 ccm der Silbernitratgelatine zu: a/0, b/0,5, c/2, d/5, e/10 ccm. Alsdann wird zu jeder Mischung 4 ccm 10 proz. alkoholischer Hydrochinonlösung gegeben.

Nach 20 Minuten ist die Reduktion beendet und es ist in der Durchsicht: a/graublau, b/blau, c/rot, d/gelbbraun, e/grün. Durch Variierung der Menge des Keimsols sind zahlreiche Zwischenstufen in der Farbe zu erhalten. Beim Eintrocknen der neu erhaltenen Sole nach dem Verdünnen mit gleichem Volumen 10 proz. Gelatinelösung auf Glasplatten erhält man ganz bedeutend reinere Farben unter Verschiebung der ganzen Farbenskala nach dem blauen Ende des Spektrums: das gelbbraune Sol wird rot, das rote violett bis blau; das grüne Sol wird mißfarben braun, aber beim Anfeuchten wieder grün. Die Farbe der Sole ist übrigens auch weitgehend von der Qualität der Gelatine abhängig.

Nach der Art der Herstellung ist, wie eine einfache Überlegung zeigt, das Silber in diesen verschiedenen Solen von der Größe der Teilchen abhängig; das gelbe Sol hat die kleinsten, das blaue die größten Teilchen, dazwischen liegen die roten und

---

1) Lüppo-Cramer, Kolloid-Z. 7. 99. 1910.

violetten Nuancen mittlerer Teilchengröße. Bezüglich des vielumstrittenen Zusammenhanges zwischen Farbe und Teilchengröße muß hier auf die allgemeine kolloidchemische Literatur und die bereits zitierten Arbeiten des Verfassers[1]) verwiesen werden.

Sehr wertvolle Untersuchungen über die Farbe von Photochlorid und von kolloidem Silber veröffentlichte auch K. Schaum mit seinen Schülern[2]). Schaum und Lang stellen u. a. die interessante Tatsache fest, daß der Teilchendurchmesser für blaugrüne Sole etwa dem dreifachen Wert des Durchmessers für gelborange Dispersionen entspricht, wie es die Theorie erfordert.

In den gewöhnlichen photographischen Prozessen tritt das ausgesprochen farbige Silber als „dichroitischer Schleier" und im Auskopierprozeß auf. Bei gewissen anormalen Enwicklungsvarianten entsteht anstatt des gewöhnlichen schwarzen Silbers der Negative ein mehr oder weniger farbiges Silber. Solche Silberfarben bilden sich in der Halogensilbergelatine aber auch bei Abwesenheit von Belichtungskeimen und führen hier zu den sog. Farbschleiern oder dichroitischen Schleiern. In der Praxis entsteht der Farbschleier meist infolge von Verunreinigungen des Entwicklers mit Fixiernatron oder andern Bromsilberlösungsmitteln; aber auch bei Abwesenheit von solchen Verunreinigungen unter Umständen dann, wenn stark verdünnte (Stand-)Entwickler oder mit sehr viel Bromsalz versetzte Hervorrufungslösungen zu lange auf eine Platte oder ein Entwicklungspapier einwirken.

Wie wir oben sahen, ist das kolloide Silber im Zustand höchster Verteilung gelb und wird mit zunehmender Teilchengröße rot, violett und blau. Denselben Farbenübergang beobachtet man bei steigender Ausbildung des Farbschleiers. Unter besonderen Verhältnissen entsteht statt des farbigen sogar ein intensiv silberglänzender „Silberschleier". Dichroitische Schleier nennt man jene Erscheinungen übrigens nicht ganz mit Recht, da eigentlich wohl nie ein wirklicher Komplementärfarben-Dichroismus vorliegt, sondern die in der Schichtdurchsicht farbigen Schleier sind meist ohne große Unterschiede in der Aufsicht grünlich- oder gelblichgrau.

1) Außer der in der vorigen Fußnote genannten Arbeit vgl. auch Lüppo-Cramer, „Kolloidchem. u. Photogr.", 2. Aufl. Dresden 1921, S. 4 u. 5.

2) K. Schaum u. H. Lang, Kolloid-Z. **28.** 243. 1921; K. Schaum und Th. Marx, Kolloid.-Z. **31.** 64. 1922.

Starke Ausbildung von Farbschleier auf unbelichteten Platten führt manchmal zu einer besonderen Art von umgekehrten Bildern, indem das in den unbelichteten Stellen des Bildes reduzierte farbige Silber eine stärkere Deckkraft erlangt als das normalerweise entstehende schwarze Silber. Diese Umkehrungserscheinung wird als Pseudosolarisation bezeichnet[1]).

Daß das Schutzkolloid Gelatine bei diesen Erscheinungen eine entscheidende Rolle mitspielt[2]), geht daraus hervor, daß bei Kollodiumplatten dichroitische Schleier nicht bekannt sind und daß man die Ferrotypien auf Kollodiumtrockenplatten (in der sog. Schnellphotographie) in einem stark fixiernatronhaltigen Entwickler gleichzeitig hervorruft und ausfixiert, ohne daß hierbei Störungen durch Schleier entstehen[3]).

Außer bei jenen Entwicklungsstörungen tritt das ausgesprochen farbige Silber hauptsächlich nur im Auskopierprozeß auf. In diesen Schichten haben wir es mit einem Chlorsilber sehr hoher Dispersität zu tun, das an der Grenze der mikroskopischen Sichtbarkeit steht. Eine Reifung ist meist nur in geringem Grade erwünscht, sie erfolgt wegen der verhältnismäßig leichten Löslichkeit des Chlorsilbers oft schon bei gewöhnlicher Temperatur, zumal in den Anfangsstadien. Eine Begleiterscheinung des hohen Dispersitätsgrades, der geringen Korngröße des Chlorsilbers ist nun auch die Kleinheit der Silberteilchen, die sich bei der Belichtung daraus bilden. Ich verweise hier auch auf die oben über den Auskopierprozeß und dessen Chemismus gemachten Angaben.

Von den normalen Farben des Silbers beobachtet man beim Anlaufen der Auskopierpapiere nur rote bis violette und blaue Töne. Wäscht man aber gewisse ungereifte Emulsionen vor der Belichtung gründlich mit dest. Wasser aus, wobei alle organischen Silbersalze entfernt werden, so läuft das dann zurückbleibende Chlorsilber orangegelb an[4]). Auch wenn man solche gelb angelaufenen Papiere trocknet, behalten sie die Farbe, die mit der

1) Ausführlicheres über dichroitischen Schleier u. d. Pseudosolarisation findet man in meinem Buche „Photogr. Probleme", Halle 1907; ferner Phot. Ind. 1915, S. 37; Kolloid-Z. **17.** 137. 1915.

2) Nach Mitteilungen von R. G. Roca auf dem Internat. Kongreß f. Photogr. zu Paris 1925 (Phot. Ind. 1925, S. 807) hat auch die Art der Gelatine einen großen Einfluß auf die Neigung von Halogensilberschichten zur Gelbschleierbildung.

3) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1915, Nr. 3; 1918, Nr. 28.

4) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1913, S. 1627; 1914, S. 542.

der Schichten übereinstimmt, die man nach der Carey Leaschen Dextrinreduktionsmethode erhält. Die Tatsache, daß solche Schichten auch nach dem Trocknen gelb bleiben und nicht rot werden, ist wichtig, denn sie beweist erfahrungsgemäß die außerordentlich geringe Teilchengröße des gebildeten Silbers. Die auf andere Weise erhaltenen für den Entwicklungsprozeß bestimmten Chlorsilbergelatinemulsionen, wie man sie z. B. nach Eder und Pizzighelli erhält, laufen auch bei Vermeidung einer absichtlichen Reifung doch stets gleich rot oder sogar blau an.

Die Farbe der unfixierten Auskopierschichten ist stets einheitlich, d. h. die stark belichteten Bildteile weisen keine andere Farbe auf als die schwächer belichteten. Dagegen wurde vom Verfasser[1]) auf bestimmten mittelkörnigen Bromsilbergelatineschichten nach einer Imprägnierung mit Silbernitrat eine Skala erhalten, die nach dem Fixieren von den Feldern schwächster bis zu denen stärkster Belichtung ansteigend alle Farbennuancen von gelb über rot nach blau aufwies.

Auf gewissen unfixierten Chlorsilbergelatine-Auskopierschichten läßt sich rein schwarzes Silber durch „Lichtreifung" erhalten, wenn man die in Wasserdampf gequollenen Schichten in feuchter Atmosphäre längere Zeit dem Sonnenlichte aussetzt[2]). Derartiges schwarzes Silber wird auch durch bloßes Erwärmen mit Wasser wieder zu gelbem Silbersol peptisiert.

In photographischer Beziehung wichtig ist das Adsorptionsvermögen des Silbers, vor allem gegenüber dem Thiosulfat der Fixierbäder. Wenn man normal entwickelte Negative vor der Fixierung zunächst mit Chromalaun härtet und darauf mit aller Vorsicht in konzentrierter Bromammoniumlösung fixiert, so gelingt es, das Negativsilber frei von adsorbierten Substanzen zu erhalten. Badet man nun derartige Bilder in Thiosulfatlösung, wäscht gründlich und löst sodann das Silber mittels Chromsäuremischung, Salpetersäure oder Persulfat heraus, so hinterbleibt ein starker gelbbraun gefärbter Rückstand, der sich bei näherer Untersuchung als Schwefelsilber erweist. Diesen Rückstand, gemischt mit Halogensilber, liefert jedes normalerweise in Thiosulfat fixierte Negativ[3]). Nach späteren Untersuchungen von Lumière und

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911, S. 353.
2) Phot. Ind. 1914, S. 542.
3) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1908, S. 159.

Seyewetz[1]) spielt besonders auch das Jodsilber hier eine große Rolle. Eingehende Untersuchungen des Verfassers haben nun ergeben, daß die Adsorption des Thiosulfats durch das Negativsilber in letzter Instanz die Ursache des eigentümlichen Abschwächungsvorganges mit Persulfat ist. Das Silber eines Negativs ist in den schwächer belichteten Teilen feiner verteilt als in den Lichtern. Die Schatten adsorbieren daher auch relativ mehr Thiosulfat als die Lichter und deshalb werden die durch das Thiosulfat weniger geschützten Lichter rascher vom Persulfat angegriffen. Ich kann hier nur auf meine zahlreichen Arbeiten über diese Frage hinweisen, in denen auch mehrere andere eigenartige Reaktionen der Negativsubstanz beschrieben werden, die alle auf den verschiedenen Dispersitätsgrad der verschiedenen Bildteile zurückzuführen sind. Man findet das Material über diese Frage in einer zusammenfassenden Schlußarbeit des Verfassers, Phot. Korr. 1914, S. 241 u. 301, in der auch die katalytische Theorie des Persulfatabschwächungsvorganges von Stenger und Heller sowie die Ansichten anderer Autoren ausführlich gewürdigt werden.

In neuerer Zeit erschienen Arbeiten über das Persulfatproblem von G. I. Higson[2]) sowie von S. E. Sheppard[3]). Während der erstere die katalytische Theorie von Stenger und Heller bevorzugt, neigt Sheppard der dispersoidchemischen Auffassung des Verfassers zu.

Über röntgenspektroskopische Untersuchung des Negativsilbers vgl. den Originalartikel von P. P. Koch S. 307.

Peptisation des Negativsilbers.

In einem früheren Abschnitt[4]) wurde die Peptisation des Halogensilbers, d. h. der bei zahlreichen kolloiden Gelen beobachtete Vorgang einer Dispersitätserhöhung durch geeignete Agenzien, besprochen. Während unter bestimmten Bedingungen aus wässerigen Lösungen ausgefälltes Bromsilber sich in Gegenwart von Gelatine besonders leicht durch Bromionen und Ammoniak zu makroskopisch völlig

1) Eders Jahrb. 1912, S. 39; vgl. hierzu Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912, S. 121.

2) Photogr. Journal 1921.

3) Ebenda 1922.

4) Dieses Buch S. 87. Phot. Korr. 1907, 572, 578; 1908, 131. Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photographie (Dresden 1908), 63. Vgl. auch R. Ed. Liesegang, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 9. 60 (1910).

homogenen „Emulsionen“ zerteilen läßt, wodurch Schichten mit einer besonders interessanten Schwärzungskurve erhalten werden können [1]), verhält sich das gereifte Bromsilber der gewöhnlichen Trockenplatten gegen derartige Einflüsse vollkommen indifferent. Es ist dies nicht eigentlich überraschend, da es sich bei dem gereiften Bromsilber wohl immer um ein kristallinisches Produkt handelt [2]), dem die Mikrostruktur der Gele und damit die Vorbedingung für die Eignung zu einer Dispersitätserhöhung durch Peptisation fehlt.

Das durch geeignete Koagulationsprozesse erhaltene Gel des Silbers ist nun ebenfalls einer Peptisation innerhalb einer Gelatinelösung leicht zugänglich [3]). Untersuchungen von R. Ed. Liesegang [4]) und dem Verfasser [5]) über das Silbergel, die eine weitgehende Analogie zwischen dem eigentlichen, d. h. aus dem Sol koagulierten Gel und dem Silber der gewöhnlichen photographischen Negative gezeigt hatten, legten nun die Frage nahe, ob man nicht auch das Negativsilber peptisieren, d. h. in ein Silber feinerer Zerteilung, vielleicht von kolloidem Dispersitätsgrade, überführen könne [6]). Dies ist nun in der Tat in überraschend einfacher Weise möglich.

Löst man die Schicht eines in gewöhnlicher Weise entwickelten und fixierten Negativs vom Glase ab und verflüssigt sie mit warmem Wasser, so ist die erhaltene Silbergelatinesuspension tiefschwarz. Kocht man aber die durch Wasser verdünnte Lösung einige Zeit lang, so geht bald die schwarze Farbe in ein mehr oder weniger helles Braun über. Besser als in Thiosulfat fixierte Negative eignen sich solche, die nach der Entwicklung durch Ammoniak vom unveränderten Bromsilber befreit wurden, auch erzielt man eine leichte Peptisation, wenn man nur entwickelte, d. h. überhaupt nicht fixierte Schichten mit Wasser kocht. Daß die Thiosulfatbehandlung für den Umwandlungsprozeß des Silbergels ungünstig ist, dürfte wohl damit im Zusammenhang stehen, daß dieses vom Silbergel in nicht unbeträchtlicher Menge adsorbiert wird [7]). Allerdings bleibt es demgegenüber auffallend, daß das durch Koagulation erhaltene Dextrinsilbergel innerhalb Gelatine gerade dann besonders leicht peptisiert wird, wenn Thiosulfat, Rhodanid, Zyanid oder Haloidsalze zugegen sind [8]).

Es wurde nach einigen Vorversuchen folgender Arbeitsgang als besonders geeignet befunden. Gewöhnliche hochempfindliche Trockenplatten wurden mit Auerlicht in 1 m Entfernung fünf Sekunden lang diffus belichtet und in Metolsoda sechs Minuten oder in Eisenoxalat zehn Minuten lang entwickelt. Die Platten sind dann durchgreifend geschwärzt und wurden nach dem Waschen in Ammoniak (0,910)

---

1) Phot. Korr. 1910, 443. E. Stenger, ebenda 445.

2) Kolloidchemie u. Photographie, 70. Phot. Korr. 1911, 355.

3) Kolloidchemie u. Photographie, 119.

4) R. Ed. Liesegang, Photoch. Studien (Düsseldorf 1895), 28. Photogr. Archiv 1895, 177.

5) Phot. Korr. 1908, 453; 1909, 219. Koll.-Zeitschr. **3**. 33, 135, 170 (1908). Lüppo-Cramer und R. Ed. Liesegang, Koll.-Zeitschr. **9**. 290 (1911).

6) Über Peptisation durch Kolloide im allgemeinen siehe Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1909), 309. H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 456.

7) Kolloidchemie u. Photographie, 111.

8) Kolloidchemie u. Photographie, 119.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

gründlich, d. h. mindestens 15 Minuten lang fixiert und wiederum gründlich gewaschen. Bei den in Eisenoxalat entwickelten Schichten wurde vor der Fixierung noch ein zweimal erneuertes Bad von konzentrierter Kaliumoxalatlösung eingeschaltet, um adsorbiert bleibendes Eisenoxydsalz [1]) zu eliminieren.

Die Schicht je einer Platte 9 × 12 cm wurde sodann vom Glase abgekratzt, mit 100 ccm Wasser übergossen und erhitzt. Es tritt bei Siedetemperatur sehr bald die Umwandlung der schwarzen Silber-„Emulsion" ein, und nach 15—30 Minuten (je nach der verwendeten Bromsilbergelatinesorte) ist ein helles Braun entstanden. Untersucht man das Gemisch mikroskopisch (Öl-Immersion), so finden sich noch zahlreiche Partikel, die annähernd die bekannte Form und Größe des ursprünglichen Gels besitzen. Diese Teilchen setzen sich über Nacht als ein hellbraun gefärbtes Sediment ab, während eine typische kolloide Silberlösung von rötlichbrauner Farbe (in der Durchsicht) darüber steht, die keinerlei Neigung zum Sedimentieren zeigt und mikroskopisch homogen ist. Die so erhaltenen Sole ähneln äußerlich sehr den nach der Carey Leaschen Ferrozitratmethode [2]) hergestellten, wenn diese durch Altern ihren Dispersitätsgrad etwas verringert haben; sie zeigen wie diese auch starke Reflexion in der Aufsicht, eine Eigenschaft, die den Silbersolen höchsten Dispersitätsgrades abgeht [3]).

Läßt man die ursprüngliche, d. h. nicht gekochte Silbergelatinelösung stehen, so scheidet sich das Silber als tiefschwarzes Sediment ab, ohne daß auch nur Spuren von kolloid gelöstem Silber entstehen; es ist also das Kochen zur Peptisation erforderlich.

Während das durch Entwicklung gewöhnlicher hochempfindlicher Platten erhaltene Silbergel neben der kolloiden Lösung auch ein gröberes Sediment gab, ließ sich das Silber auf Schichten mittleren Reifungsgrades (Diapositivplatten) durch Kochen mit Wasser vollständig in kolloide Lösung überführen. Herr Prof. R. Zsigmondy war so liebenswürdig, in seinem Institute ein derartig vollständig peptisiertes Negativsilber ultramikroskopisch untersuchen zu lassen. Es wurde hierbei folgendes von Herrn Dr. W. Bachmann gefunden. Die Teilchen des Sols ließen sich nach 20 facher Verdünnung des Präparates gut auszählen. Man beobachtet im Durchschnitt 2,2 Teilchen in einem Raum von $583 \mu^3$. Unter Zugrundelegung des Silbergehaltes von 0,324% im Ausgangsprodukt ergibt sich eine lineare Teilchengröße von 160 $\mu\mu$.

Über die innere Struktur des Negativsilbers.

Das normale schwarze Negativsilber ist nichts weniger als kompaktes Metall, sondern es hat in ganz ausgesprochener Weise die Mikrostruktur eines Gels. Diese folgt aus der sehr geringen Widerstandsfähigkeit etwa gegen Quecksilberchlorid [4]), aus seiner Labilität beim Trocknen und Wiederquellen [5]) und vor allem aus seiner

---

1) Kolloidchemie u. Photographie, 132.

2) Koll. Silber und die Photohaloide von Carey Lea; Neuausgabe von Lüppo-Cramer (Dresden 1908), 80.

3) Wo. Ostwald, Kolloidchem. Beih. 2. 421.

4) R. Ed. Liesegang und Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 9. 290 1911).

5) R. Ed. Liesegang und Lüppo-Cramer, a. a. O., S. 296.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Peptisierbarkeit durch bloßes Kochen mit Wasser [1]). Auch die Tatsache, daß Neutralsalze, wie Sulfate und Nitrate der Alkalien, unter bestimmten Bedingungen die Entwicklung beschleunigen und zugleich die Form des Silbers beeinflussen [2]), deutet darauf hin, daß bei der Entwicklung das Silber intermediär in sehr hochdisperser Form entsteht, das aber dann, ganz ähnlich wie ein Silbersol, koaguliert wird.

Nach den von W. Bachmann [3]) an meinem peptisierten Negativsilber vorgenommenen Messungen beträgt die Größe der durch Peptisation aus dem schwarzen Negativsilber entstehenden Teilchen durchschnittlich 160 $\mu\mu$ linear. Hierbei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Siedentopf-Zsigmondysche Formel [4]) zur Berechnung der Teilchengröße von Hydrosolen $l = \sqrt[3]{\frac{A}{s \cdot n}}$, worin A die Masse der zerteilten Substanz in der Volumeinheit, n die Zahl der Submikronen in derselben und s das spezifische Gewicht der zerteilten Substanz ist, nur unter der Voraussetzung gilt, daß die zerteilte Materie den Raum voll erfüllt und daß nach den Feststellungen des Verfassers [5]) diese Voraussetzung durchaus nicht bei den Silberzerteilungen zutrifft.

Es ist nun nicht unwichtig, daß das gewöhnliche Negativsilber eine innere Struktur schon mikroskopisch erkennen läßt, wenn man es durch Bleichung mit Quecksilberchlorid durchsichtig macht. Auf diese Tatsache hat schon C. Kaiserling [6]) aufmerksam gemacht. C. Kaiserling scheint allerdings der Meinung zu sein, daß die schaumartige Struktur des Negativsilbers erst bei der Behandlung mit Sublimat entsteht.

Die Abb. 67 und 68 zeigen Mikroaufnahmen des mit Quecksilberchlorid ausgebleichten Negativsilbers bei ca. 1200 facher Vergrößerung. Um nicht zu viele und dadurch unübersehbare Silberteilchen zu erhalten, wurden die betreffenden Platten nicht belichtet, nur 4 Minuten lang in Metolsoda entwickelt und fixiert. Nach dem Waschen wurden sie 5 Minuten lang in zweiprozentiger Sublimatlösung gebleicht. Die Teilchen stellen also das ausgebleichte Schleierkorn dar, das sich übrigens in nichts von dem ebenso behandelten, aber vorher belichteten Korn unterscheidet [7]).

Abb. 67 ist eine Aufnahme der Schicht in ganzer Dicke. Man sieht daher nur die obenaufliegenden Körner, auf die eingestellt wurde, scharf. Für die Aufnahme in Abb. 68 wurde die Emulsion von der entwickelten Platte abgekratzt und in dünner Schicht wieder neu gegossen und dann ausgebleicht. Das Zusammentreten der Teilchen zu größeren Gruppen ist hier nur eine Folge des Umschmelzens und Neugießens, man sieht hier aber besser als in Abb. 67 die durch die Ausbleichung sichtbar gewordene schwammige Struktur innerhalb der kleineren Teilchen, deren Größe ungefähr der der ursprünglichen Bromsilberkörner entspricht. Die beiden Bilder ergänzen sich also.

---

1) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **11.** 184 (1912). Dieses Buch S. 361.
2) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **15.** 164 (1914).
3) W. Bachmann, Koll.-Zeitschr. **11.** 185 (1912).
4) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905), 111; R. Zsigmondy, Kolloidchemie (Leipzig 1912), 13.
5) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. **14.** 192 (1914).
6) C. Kaiserling, Photogr. Mitteilungen, Jahrg. **35.** 29 (1898).
7) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme (Halle 1907), 129.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

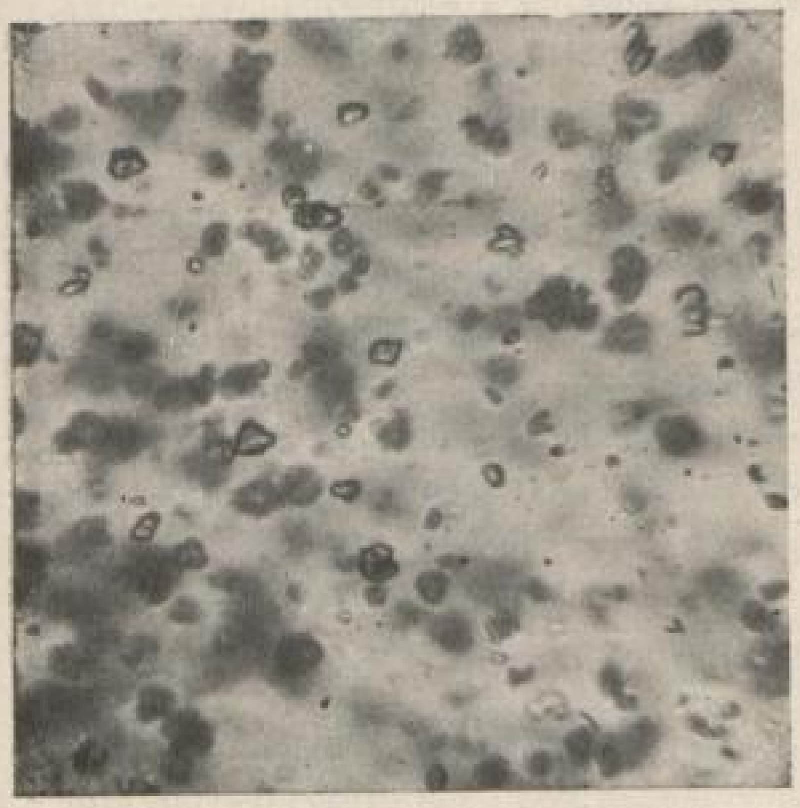


Abb. 67.

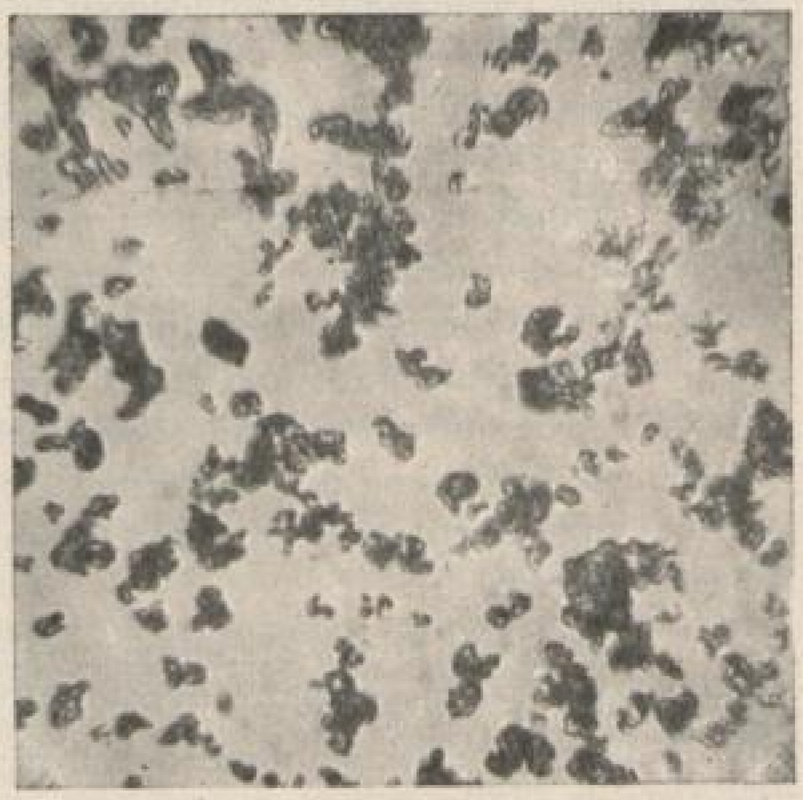


Abb. 68.

Struktur des Negativsilbers, durch Ausbleichung mit Quecksilberchlorid sichtbar gemacht.

Es ist wahrscheinlich, daß die Ausbleichung mit Quecksilberchlorid nur die Wirkung hat, die innere Struktur des Silbers sichtbar zu machen, die wegen der Lichtundurchlässigkeit des schwarzen Silbers nur nicht zu erkennen, sehr wohl aber schon vorhanden ist. Auch die Tatsache, daß beim Schwärzen mit Sulfit oder Ammoniak die Struktur wieder unsichtbar wird, spricht dafür, daß sie durch das Ausbleichen nur erkennbar geworden, nicht aber erst entstanden war.

Das Silber als Farbstoff.

Schon gelegentlich der Besprechung der Photohaloide (S. 169) wurde auf die Forschungen von Zsigmondy und W. Biltz hingewiesen, wonach auch die tierische und pflanzliche Faser durch anorganische Kolloide „angefärbt" werden kann. Weitere Literatur hierüber findet sich in dem Buche von L. Pelet-Jolivet: Die Theorie des Färbeprozesses.[1])

Von Versuchen über die Anfärbung der Faser mit Silber ist die Angabe von Biltz bekannt, wonach gebeizte Baumwolle mit Kollargol unter Salzzuschlag sich schwach färben ließ. In der Erwartung, daß die Anfärbung der Faser mit Silber möglicherweise Ergebnisse liefern könnte, die für die Erkenntnis der Photohaloide von Interesse sein könnten, habe ich diese Färbevorgänge etwas genauer studiert.

Kocht man Wolle, Seide und Baumwolle einige Minuten lang in einer 1 proz. Lösung von kolloidem Silber, das nach der Lea schen Ferrozitrat-Methode gewonnen wurde, und wäscht die Stoffe alsdann gründlich mit destilliertem Wasser, so zeigen sich Wolle und Seide intensiv rotbraun bis braunschwarz gefärbt, während sich die Baumwolle nur schwach gelb gefärbt hat. Nach dem Trocknen zeigt die Seide ein

1) L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses, S. 57, Dresden 1910, Verlag von Theodor Steinkopff.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

sehr schön glänzendes Grünlichgrau in der Aufsicht; in der Durchsicht ist sie rötlich, die Wolle rotbraun.

Von erheblicher Bedeutung erscheint nun die Widerstandsfähigkeit der mit Silber gefärbten Wolle und Seide gegen oxydierende Agenzien. Zwar bleicht Salpetersäure auch in Verdünnung die Silberfasern leicht aus, doch zeigt sich eine sehr starke Widerstandsfähigkeit gegen Persulfatlösung. 2 proz. schwach angesäuerte Ammoniumpersulfatlösung, die kolloides Silber (in Gelatine) in 1—2 Minuten auflöst und das schwarze Silbergel eines photographischen Negativs in 5—6 Minuten weitgehend abschwächt, zeigte erst nach mehreren Stunden eine merkliche Aufhellung der mit Silber gefärbten Wolle und Seide, und nachdem diese Aufhellung bis zu einem lichteren Braun eingetreten war, blieb die Farbe viele Tage lang bestehen.

Auch gegen Ferrizyankalium (20 proz. Lösung) ist die mit Silber gefärbte Seide und Wolle sehr beständig. Während kolloide Silbergelatine in wenigen Minuten durch Ferrizyankalium ausgebleicht wird, zeigte Silberwolle und Silberseide noch nach 24 Stunden eine starke Braunfärbung. Auch der Farmersche Abschwächer (Ferrizyankalium + Thiosulfat) greift die mit Silber gefärbten Fasern nur sehr langsam an [1]).

Auffällig ist das Verhalten der mit Silber gefärbten Fasern gegen Jodkaliumlösung. 50 proz. Jodkaliumlösung bleicht kolloide Silbergelatine in wenigen Minuten aus. Die gefärbten Stoffe werden beim Übergießen mit der Jodsalzlösung zuerst erheblich dunkler, rein schwarz. Nach 12 Stunden war erst eine geringe Aufhellung eingetreten, die dann sehr lange beständig blieb. Selbst eine Lösung von Jod in Jodkalium greift die mit Silber gefärbte Woll- und Seidenfaser nur langsam an.

Mit Silber gefärbte Baumwolle zeigt die beschriebene Reaktionsträgheit im Prinzip auch, doch ist ihre Widerstandsfähigkeit ganz beträchtlich geringer als die der Seide und Wolle. Bei der Anfärbung der Fasern ist die Gegenwart von Schutzkolloiden offenbar sehr störend. Das nach der Lea schen Dextrinmethode hergestellte Silbersol färbte die Fasern überhaupt nicht an, was in Übereinstimmung mit der Angabe von Biltz steht, daß das Kollargol, das auch ein Schutzkolloid enthält, nur bei Salzzuschlag die Baumwolle schwach anfärbte.

Noch wesentlich widerstandsfähiger gegen chemische Agenzien als die durch Kochen mit kolloidem Silber erhaltenen Färbungen zeigen sich die Stoffe, die durch Kochen mit einer ammoniakalischen Silberlösung (1% $AgNO_3$) „gefärbt" waren. Wolle reduziert die Silberlösung am raschesten, es folgt dann die Seide, während Baumwolle nur sehr langsam wirkt. Die auf diese Weise tief schwarz gefärbte Wolle zeigt nicht nur eine bedeutend größere Widerstandsfähigkeit gegen die oben angegebenen Reagenzien, sondern auch gegen mäßig verdünnte Salpetersäure (1 Volum konzentrierter Salpetersäure 1,4 + 2 Volumina Wasser). Während fein verteiltes Silber in wenigen Augenblicken von dieser Lösung angegriffen wird, trat bei der Silberwolle erst nach 3—4 Stunden eine lebhafte Reaktion ein, wobei die Wolle entfärbt wurde. Daß aber schon gleich zu Anfang ein geringer Teil des Silbers in Lösung geht, zeigt nicht nur eine allerdings geringe Aufhellung, sondern auch der Gehalt der Lösung an Silber schon kurz nach dem Eintauchen der Wolle.

---

1) Auch die starke Widerstandsfähigkeit der mit Silber gefärbten menschlichen Haut gegen die üblichen Silberlösungsmittel gehört hierher.

Ähnliches beobachtet man auch bei der Einwirkung der anderen oben angegebenen Agenzien auf die mit Silber angefärbte Wolle, ein Verhalten, das auch im Einklang mit dem der Photohaloide steht, bei denen ebenfalls immer nnr ein Teil des Silbers fest adsorbiert ist, während ein anderer erheblich leichter abgegeben wird. Hierüber habe ich in einer andern Abhandlung („Kolloid-Zeitschr.", Bd. VII, S. 304) ausführliche Mitteilungen gemacht. Dort gab ich auch an, daß die Photohaloide nur dann eine katalytisch beschleunigende Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes ausüben, wenn in ihnen noch Silber vorhanden ist, das nicht unlöslich fest adsorbiert ist, und daß jene Wirkung verloren geht, sobald man das Photohaloid mit konzentrierter Salpetersäure nachbehandelt.

Es ist nun besonders interessant, daß sich auch diese Eigenart des Silbers in den Photohaloiden bei der mit Silber angefärbten Wolle wiederfindet. Übergießt man die durch Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung „gefärbte" und dann gründlich gewaschene Wolle mit Wasserstoffsuperoxydlösung, so zeigt sich sehr bald eine stürmische Gasentwicklung. Behandelt man aber vorher die Silberwolle mit Salpetersäure der oben angegebenen Konzentration 5 Minuten lang, worauf man wieder gründlich auswäscht, so erscheint die Wolle äußerlich zwar kaum verändert, doch übt sie so gut wie gar keine katalytisch beschleunigende Wirkung mehr auf die H_2O_2-Zersetzung aus.

Die Analogie zwischen den mit Silber angefärbten Faserstoffen und den mit Silber angefärbten Silberhaloiden ist also recht weitgehend und bietet eine weitere Stütze der Auffassung, daß die Photohaloide Adsorptionsverbindungen von Halogensilber mit Silber sind.

NEUNTES KAPITEL.

DIE GRUNDLAGEN DES ENTWICKLUNGS-VORGANGES.

Es war bei der Erörterung der Natur des latenten Bildes und des Endproduktes der Entwicklung nicht gut zu umgehen, daß auch der Entwicklungsvorgang selbst schon verschiedentlich mit in den Kreis der Betrachtungen gezogen wurde. Gelegentliche Wiederholungen in einzelnen Punkten können daher in einer hier beabsichtigten zusammenhängenden Besprechung des Hervorrufungsprozesses nicht ganz vermieden werden.

Als allgemeinste, umfassendste Erklärung der Entwicklung ist die von Wi. Ostwald und K. Schaum[1]) vertretene Übersättigungstheorie anzusehen, die auch wohl von den meisten Photochemikern angenommen worden ist. Die genannten Forscher sind der Ansicht, daß die Einwirkung des Reduktionsmittels auf das Bromsilber erst dadurch zustandekommt, daß zunächst eine minimale Menge Bromsilber in Lösung geht und positive Silber-, bzw. negative Bromionen gebildet werden. Die Silberionen geben ihre Ladung an die negativen Ionen der Entwicklersubstanz ab und die zunächst entstehenden übersättigten Lösungen von metallischem Silber scheiden sich zunächst dort ab, wo bereits Keime dieses Metalls sich befinden.

Von M. Volmer[2]) sind gegen diese Theorie auf Grund interessanter Versuche Bedenken geltend gemacht worden, die aber von S. E. Sheppard[3]) zerstreut worden sind.

Die Ostwald-Schaumsche Entwicklungstheorie beseitigte nun zwar den bis dahin scheinbar vorhandenen grundsätzlichen Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung, doch bieten die verschiedenen Varianten des Hervorrufungsprozesses doch so viele Probleme, daß man von einer erschöpfenden

1) J. M. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 253.
2) Zeitschr. wiss. Phot. **20.** 189. 1921; Phot. Korr. 1921, 226.
3) Phot. Korr. 1922, S. 76.

Kenntnis des Entwicklungsprozesses, soweit Einzelheiten in Betracht kommen, auch heute noch kaum sprechen kann.

Angesichts einiger neueren Veröffentlichungen erscheint es zunächst angebracht, zu betonen, daß man seit jeher unter der physikalischen Entwicklung schlechthin die der vorher nicht fixierten Platte versteht, während man die Entwicklung nach dem primären Fixieren ausdrücklich als solche oder als sekundäre physikalische bezeichnen sollte. Hier besteht nämlich ein großer Unterschied, der von neueren Autoren manchmal übersehen zu werden scheint. Es rührt dies wohl daher, daß von der Entwicklung nach dem Fixieren als einem besonders interessanten Experimente mehr als von der primären physikalischen Entwicklung geschrieben zu werden pflegt. In theoretischer Beziehung ist die primäre physikalische Entwicklung insofern die wichtigere als „Keimreagens“[1], als bei dem Entwicklungsprozeß nach vorheriger Fixierung eine teilweise Zerstörung von Keimmaterial unvermeidlich ist, wodurch die Verhältnisse komplizierter werden. Eine solche leichte Zerstörbarkeit ist verständlich, wenn die Keime, wie S. E. Sheppard und E. P. Wightman[2]) annehmen, nur aus einigen wenigen Silberatomen bestehen. Zwar kann man durch Zusatz von „neutralem“ (in Wirklichkeit stets alkalischem) Sulfit den Angriff des Thiosulfates auf die Silberspuren des latenten Bildes weitgehend zurückhalten[3]). Auch ein ausgesprochen alkalisches Fixierbad ist hier selbstverständlich geeigneter als ein saures (Lumière u. Seyewetz)[4]), was übrigens Eggert u. Noddack[5]) schon vorher quantitativ festgestellt hatten. Indessen gelingt es niemals, den Angriff des Fixierbades auf das latente Bild gewöhnlicher Platten etwa so weit hintanzuhalten, daß für die sekundäre Entwicklung eine der normalen gleiche Expositionszeit ausreichend wäre, wie dies Lumière und Seyewetz angeben[6]).

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr 2. Aufl. Dresden 1921. S. 44.

2) Science, Aug. 3. 1923, Vol. 58. Nr. 1492, S. 89—91.

3) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 29.

4) Brit. Journ. of Phot. 1924, S. 384.

5) Zeitschr. f. Physik 20. 309. 1923. S. auch die eingehende Untersuchung über das alkalische Fixierbad im Auskopierprozeß von F. Formstecher, Zeitschr. wiss. Phot., Bd. 23 (1925), S. 412.

6) a. a. O S. hierzu meine Arbeit Phot. Industrie 1924, Nr. 37. Lumière und Seyewetz (Revue Franc. de Phot. 1924, Nr. 118) halten indessen ihre Angaben gegenüber meinen Befunden aufrecht.

Für den bloßen Demonstrationsversuch über die physikalische Entwicklung nach dem Fixieren eignet sich übrigens besser als alle andern Vorschriften die von Lumière und Seyewetz angegebene Entwicklung mit naszierendem Quecksilber[1]), die in kurzer Zeit eine ausgezeichnete Deckung liefert, wenn man nur reichlich genug belichtet.

Aber auch wenn man den primären Fixierprozeß unterläßt und damit das vorhandene Keimmaterial möglichst schont, ist zwischen der Leistungsfähigkeit der physikalischen und der der chemischen Entwicklung besonders der hochgereiften Schichten doch ein beträchtlicher Unterschied, den man nicht ohne weiteres ausgleichen oder gar einfach ableugnen kann.

Schon H. W. Vogel[2]) schrieb darüber folgendes:

„Man fand zunächst, daß Bromsilberkollodium, alkalisch entwickelt, sich zwei- bis dreimal empfindlicher erwies, d. h. eine zwei- bis dreimal kürzere Belichtungszeit erforderte, als bei Anwendung des physikalischen Entwicklers. Bei Bromsilbergelatineplatten tritt dieser Unterschied noch viel stärker hervor. Hier zeigt sich die chemische Entwicklung etwa 40 mal empfindlicher als die physikalische. Hätte man den chemischen Entwickler nicht gekannt, so wäre die epochemachende Erfindung der empfindlichen Gelatineplatte nicht gemacht worden.“

Hierzu ist zunächst zu erwähnen, daß das von Vogel betonte „Empfindlichkeitsverhältnis“ der verschiedenen photographischen Systeme gegenüber den beiden Arten von Entwicklung nicht etwa hauptsächlich oder gar ausschließlich von dem Emulsionsbindemittel, ob Kollodium oder Gelatine, sondern vor allem von der Korngröße des Bromsilbers abhängt. Bei sehr feinkörnigen Schichten, z. B. Lippmannplatten tritt der von Vogel hervorgehobene Unterschied in der Empfindlichkeit gegenüber den verschiedenen Entwicklungsarten überhaupt nicht mehr in die Erscheinung.

Aber auch in der Bezugsquelle des Silbers allein liegt nicht der wesentliche Unterschied zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung. Versetzt man geeignete („chemische“) Entwickler-

1) Eders Jahrb. 1912, S. 113; s. auch Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1917, S. 401.

2) H. W. Vogel, Photochemie, 5. Aufl. bearb. von E. König, Berlin 1906, S. 45.

lösungen mit bromsilberlösenden Agenzien, wie Ammoniak, Thiosulfat oder Rhodanid, so wird die gewöhnliche Hervorrufung offensichtlich gestört und es treten ganz analoge Unterschiede in den für die Entwicklung des latenten Bildes erforderlichen Expositionszeiten auf, wie sie Vogel angibt und die ebenfalls in völliger Abhängigkeit stehen von dem Dispersitätsgrade des Halogensilbers. Es ist aber auch nicht einmal eine Lösung des Bromsilbers als Komplexsalz erforderlich, um eine wesentlich veränderte Entwicklung zu erzielen, die sich auch zunächst wieder darin äußert, daß man bei gereiften Schichten eine bedeutend verlängerte Belichtungszeit gegenüber der für die gewöhnliche Entwicklung ausreichenden in Anwendung bringen muß. Eine solche Entwicklungsvariante beruht auf der Verwendung relativ „schwacher“ Reduktionsmittel, wie Ferrozitrat, Tannin mit Soda, Hydrochinon mit Bikarbonat, Gallussäure mit Soda, Formaldehyd mit Ätzalkali usw. Auch ungewöhnlich starke Verdünnung und übermäßiger Bromidzusatz zu normalen Entwicklern können zu einer ähnlichen Modifikation des Reduktionsprozesses führen.

Von dem Verfasser wurde nun in einer gemeinschaftlichen Arbeit mit R. Ed. Liesegang[1]) ausgeführt, daß der wirklich grundlegende Unterschied zwischen den gekennzeichneten Hauptvarianten der „chemischen“ Entwicklung darauf beruht, daß im Falle der gewöhnlichen Entwicklung eine verhältnismäßig durchgreifende Reduktion des Bromsilberkornes erfolgt, während bei den übrigen Modifikationen der Hervorrufung nur die äußerste Oberfläche des Kornes reduziert wird. Wir unterscheiden daher zwischen einer Kornoberflächen- und einer Korntiefenentwicklung. Der Unterschied zwischen diesen beiden Entwicklungsvarianten tritt nun natürlich am meisten hervor, je größer das Korn ist und der zitierte Satz von Vogel: „Hätte man den chemischen Entwickler nicht gekannt, so wäre die epochemachende Erfindung der empfindlichen Gelatineplatte nicht gemacht worden“ kann folgendermaßen interpretiert werden. Die scheinbare Lichtempfindlichkeit der grobkörnigen Schichten ist darauf zurückzuführen, daß bei chemischer Entwicklung eine sehr geringe Keimmenge das ganze Material eines großen Kornes zur Reduktion prädisponieren kann. Bei der Kornoberflächenentwicklung in ihren verschiedenen Varianten liegen dagegen die Verhältnisse günstiger,

1) Eders Jahrb. 1912, S. 18; Kolloid-Zeitschr. 9. 290, 1911.

wenn das Korn fein ist, da hier ja die Gesamtoberfläche der bildgebenden Körner viel größer ist. Daher ist es für die oberflächliche Entwicklung bei gereiften Schichten notwendig, daß man durch eine weit über die für die gewöhnliche Hervorrufung erforderliche Zeit hinaus verlängerte Belichtung mehr Keimmaterial schafft.

Zur theoretisch möglichen und andererseits wirklich eintretenden Reduktion des Bromsilbers bei der gewöhnlichen Entwicklung möge hier noch auf folgendes hingewiesen werden. Die durchgreifende Reduktion eines Bromsilberkornes, wird, zumal bei grobkörnigen Schichten, in Wirklichkeit wohl nie vorkommen. Löst man aus entwickelten (aber unfixierten) Sensitometerskalen das Silber mit Chromsäuremischung u. dergl. fort, so erkennt man leicht, daß selbst an stark belichteten Bildstellen das Bromsilber nur teilweise reduziert worden sein kann, denn die entsilberten Stellen enthalten noch sehr viel unreduziertes Bromsilber (S. auch S. 623 u. f.). Da normale Negative im allgemeinen nur eine Schwärzung bis wenig über 2 aufweisen (s. S. 124) und im Interesse einer brauchbaren Negativgradation eine stärkere Schwärzung auch gar nicht erwünscht ist, so darf das Bromsilber auch nur zum Teil reduziert werden. Würde wirklich das ganze Bromsilberkorn geschwärzt (wie es z. B. geschieht, wenn man es durch Baden in Schwefelnatriumlösung in Schwefelsilber überführt), so würden auch auf den gewöhnlichen Negativplatten absolute Undurchsichtigkeiten erzielt werden, was indessen bekanntlich nur bei feinkörnigen, z. B. photomechanischen Platten erwünscht und möglich ist. Vgl. auch S. 105.

Da nach den Ederschen Silberbestimmungen die mittlere Schwärzung 1 einer Negativemulsion von 0,011 g Ag pro 100 qcm Fläche erreicht wird, so ergibt sich, wenn man auf der unentwickelten Platte einen Gehalt von 20 g AgBr pro qm, also 0,2 g pro 100 qcm annimmt (S. 122), was 0,115 g Ag entspricht, daß zu jener mittleren Schwärzung nur rund 10 % des an der entsprechenden Stelle verfügbaren Silbers beansprucht werden. Von einer wirklich durchgreifenden Reduktion des Kornes kann also auch hiernach nicht die Rede sein.

W. Meidinger[1]), der sehr umfangreiche Messungen nach dieser Richtung anstellte, fand, daß selbst bei den höchsten Be-

1) Zeitschr. phys. Chem. Bd. 114, S. 110.

lichtungen nur 85 bis 91 % des gesamten Bromsilbers vom Entwickler reduziert werden.

Was nun die physikalischen Entwickler im engeren Sinne selbst anlangt, soweit sie zu den hauptsächlichsten Untersuchungen über die photographischen Grundprobleme in Frage kommen, so sind vor allem diejenigen Lösungen wertvoll, die in bezug auf den Schwellenwert am meisten leisten. Hier steht in erster Linie der zitronensaure Metol-Silberverstärker, der für die Verstärkung von Kollodiumplatten zuerst von A. von Hübl empfohlen wurde. Der Verfasser veröffentlichte über diesen Verstärker bzw. Entwickler eine eingehende Studie[1]), aus der unter anderm hervorgeht, daß die physikalische Entwicklung des Halogensilbers innerhalb einer Gelatineschicht andere Anforderungen an die hervorrufende Lösung stellt als das Bromsilberkollodium, weil die Gelatine die Säure des Entwicklers teilweise adsorbiert und die Lösung daher weniger sauer macht. Entwickelt man daher ein latentes Bild auf Bromsilbergelatine mit dem für Kollodiumplatten ausgezeichnet wirkenden Metol-Silberverstärker sehr geringen Säuregehaltes[2]), so erhält man einen starken Schleier, der vorwiegend in den tieferen Partien der Schicht sich befindet, weil infolge der Säureadsorption die Lösung mit fortschreitendem Vordringen in die Gelatine weniger sauer wird und daher „rapider" wirkt. Der Grad der Azidität des Entwicklers bestimmt begreiflicherweise die Geschwindigkeit seiner Wirkung, aber auch die Art der Säure ist von beträchtlicher Bedeutung und die Zitronensäure zweifellos am besten geeignet. In einer Untersuchung des Verfassers: „Über Formen und Farben des Silbers"[3]) wurde dies durch die kolloid-chemischen Verschiedenheiten des Silbers erklärt, das aus den einzelnen Reduktionsmischungen mit verschiedenen Säuren niedergeschlagen wird.

Nach einem bekannten physikochemischen Prinzip[4]) wird die Säurewirkung schwacher Säuren durch die Gegenwart ihrer Neutralsalze in ganz außerordentlicher Weise vermindert, so

1) Phot. Industrie 1915, S. 660.

2) Eders Handb., 2. Aufl., II, S. 263.

3) Kolloid-Zeitschr. **14.** 186. 1914; Eders Jahrb. 1914, S. 10.

4) Wi. Ostwald, Grundr. d. allgem. Chem., 4. Aufl., Leipzig 1909, S. 460. L. Michaelis, Die Wasserstoff-Ionenkonzentration, Berlin 1922, S. 37.

zwar, daß die Konzentration der Wasserstoffionen umgekehrt proportional der Konzentration des zugesetzten Neutralsalzes ist. Der Verfasser[1]) zeigte, daß man auch die Leistungsfähigkeit des stark zitronensauren Metol-Silberverstärkers dadurch bedeutend erhöhen kann, daß man ihm Natriumzitrat zufügt.

Über eine Beschleunigung der physikalischen Entwicklung durch Schutzkolloide vergl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1914, S. 28.

Daß man durch geeignete Bloßlegung der okkludierten Keime und gleichzeitig optimal abgestimmte Entwicklerlösung den Unterschied in der Leistungsfähigkeit zwischen physikalischem und chemischem Entwickler weitgehend überbrücken kann, wurde bereits in einem anderen Zusammenhange[2]) ausgeführt. Damit soll aber nicht etwa gesagt sein, daß man die physikalische Entwicklung für praktische Zwecke empfehlen könnte. Abgesehen von der Unbequemlichkeit des Arbeitens mit diesen Reduktionslösungen wird auch, wenigstens auf gereiften Schichten, wohl niemals die wünschenswerte Deckung des Negativs erzielt und das naszierende Silber schlägt sich auch gar zu leicht an unbelichteten Stellen der Schicht nieder, zumal wenn die Platten nicht mehr frisch sind[3]). In bezug auf die Praxis besteht also der angeführte Ausspruch H. W. Vogels noch heute zu recht.

Die Entwicklung mit naszierendem Silber in saurer Lösung, wie sie vor allem durch den Metol-Silberverstärker repräsentiert wird, ist natürlich eine ausschließlich „physikalische“. Denn unter den hierbei herrschenden Bedingungen ist es wohl ausgeschlossen, daß das Bromsilber der Platte selbst auch nur in Spuren mit reduziert wird[4]). Dagegen ist eine Beteiligung des Bromsilbers der Schicht an dem Aufbau des Bildes schon nicht mehr mit Sicherheit auszuschließen, wenn man „alkalisch-physikalisch“ entwickelt[5]), weil hier die Komplexsalze des Silbers mit Bromsilberlösungsmitteln, wie Sulfit oder Thiosulfat benutzt werden.

---

1) Phot. Industrie 1923, S. 504.

2) Zeitschr. wiss. Phot. 23. 221. 1925. Dieses Buch S. 237.

3) Lüppo-Cramer, Kolloidchem. u. Phot. S. 50.

4) Durch Metol mit Zitronensäure (ohne Silbersalz) wird das latente Bild sogar weitgehend zerstört infolge der keimisolierenden Wirkung des Metols (Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1923, Nr. 11/12). Es ist anzunehmen, daß das Silbernitrat auch die Adsorption der Metolbase durch das Bromsilber verhindert, wie es auch basische Farbstoffe verdrängt (Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1924, Nr. 3/4).

5) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 280.

Einen Übergang zwischen der sauren physikalischen Hervorrufung, deren ausschließliche Wirkung an der Kornoberfläche selbstverständlich ist, zu der im engeren Sinne als chemischen bezeichneten Hervorrufungsart, die das Korn weitgehend reduziert, liefern die oben bereits aufgeführten schwachen Reduktionsmittel.

Unter diesen ist das Ferrozitrat, das, nebenbei bemerkt, ja auch bei den Carey Leaschen Darstellungsmethoden des kolloiden Silbers eine so hervorragende Rolle spielt, das eindeutigste, weil dieser Entwickler kein Sulfit enthält, das die Verhältnisse komplizieren kann.

R. E. Liesegang und Lüppo-Cramer haben nun a. a. O. eingehend diskutiert, woher es kommen mag, daß etwa bei der Entwicklung mit Ferrozitrat der Reduktionsprozeß sich in so charakteristischer Weise an der Oberfläche des Bromsilberkornes abspielt und dabei „farbiges“ Silber liefert, während der „rapider“ wirkende Ferrooxalat-Entwickler das ganze Korn zum schwarzen Silbergel reduziert. Sie gehen dabei zurück auf die älteren grundlegenden Arbeiten von R. E. Liesegang über die Silberformen, die auf Seite 355 berührt wurden und schreiben u. a.:

„Nehmen wir nun an — wofür alle unsere Erfahrungen sprechen —, daß auch bei der raschen gewöhnlichen Entwicklung mit Eisenoxalat sich A-Silber, bei der langsamen mit Eisenzitrat dagegen B-Silber bildet, so läßt sich ein Ausbleiben der Fortpflanzung des Reduktionsprozesses nach dem Korninnern bei der Hervorrufung mit Zitrat unserm Verständnis näher bringen. Das B-Silber hat eine sehr geringe spezifische Oberfläche und ist überdies am Orte seiner Entstehung gewissermaßen zusammengeschrumpft, so daß es nicht mehr in dem für die Fortpflanzung der Entwicklung erforderlichen molekularen Kontakt mit dem tieferliegenden Bromsilber des Kornes bleibt. Es bildet sich mit andern Worten nicht mehr das für die chemische Entwicklung als Zwischenstufe erforderliche Photobromid, eine Annahme, die ihre experimentelle Stütze in einem früheren Versuche von Lüppo-Cramer[1]) gefunden hat: auch außerhalb der photographischen Schicht erhält man Photohaloide aus den Komponenten nur dann, wenn die spezifische Oberfläche auch des Silbers groß genug ist, d. h. wohl aus dem schwarzen Silbergel, das infolge seiner Peptisierbarkeit

1) Kolloidchemie u. Photogr. 1. Aufl. Dresden 1908, S. 74 u. f.

nachträglich auch noch in eine viel stärker disperse Form übergehen kann, nicht aber mehr aus dem kompakten grauweißen."

Von den hier durch ihren verschiedenen Silberniederschlag gekennzeichneten Varianten der Entwicklung hat die „farbige" seit langem praktisches Interesse beansprucht, weil man sie für Chlor- und Chlorbromsilberpapiere mit Vorteil verwendet. Sie wurde zuerst von J. M. Eder und Pizzighelli[1]) 1881 beschrieben und besonders von R. E. Liesegang[2]), sowie Herm. Liesegang[3]) ausgebaut. Auch der Verfasser arbeitete in dieser Richtung[4]).

Neuerdings haben sich J. Milbauer und J. Lauschmann[5]) in einer Arbeit: „Über den Einfluß der Desensibilisatoren auf die farbige Entwicklung" mit diesem Thema wieder befaßt, allerdings hauptsächlich nur von praktischen Gesichtspunkten aus. Der Verfasser[6]) lieferte hierzu theoretische und historische Ergänzungen.

Schon von jeher wurde nun beobachtet, daß die farbige Entwicklung am besten mit dem Hydrochinon-Entwickler gelingt und es wurde von mir nachgewiesen, daß nicht etwa allein die relativ langsame Wirkung dieses Hervorrufers die Ursache seiner besonderen Eignung zur farbigen Entwicklung, sondern daß hier ein anderes Moment ausschlaggebend ist[7]).

Es war vom Verfasser[8]) beobachtet worden, daß durch Zusatz von Neutralsalzen wie KNO_3 und Na_2SO_4 die Hydrochinonentwicklung beträchtlich beschleunigt wird. Diese Reaktion stellte ich in Parallele mit der ausflockenden Wirkung der Elektrolyte auf kolloide Metalle. Später[9]) fand ich, daß auch zahlreiche basische Farbstoffe die Hydrochinonentwicklung beschleunigen und zwar in einem so hohen Maße, daß durch Zusatz von ganz kleinen Mengen z. B. von Phenosafranin der langsame Hydrochinonentwickler zum Rapidentwickler wird. Da nun auch die Gemische der gleichsinnig ge-

1) Eder, Handb., Bd. III, Halle 1903, S. 715 u. f.

2) R. E. Liesegang, Phot. Physik, Düsseldorf 1899; Photochem. Studien, ebenda 1894, I, S. 41.

3) Herm. Liesegang, Chlorsilberschnelldruckpapier, Düsseldorf 1901.

4) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1910, S. 341.

5) Camera (Luzern) 1924, Nr. 6; 1925, Nr. 7 u. f.

6) Phot. Ind. 1925, Nr. 27.

7) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte. 2. Aufl. Leipzig (E. Liesegangs Verlag, M. Eger) 1922, S. 91.

8) Kolloid-Zeitschr. **15.** 164. 1914; Phot. Korr. 1914, S. 464.

9) Kolloid-Zeitschr. **18.** 163. 1916; **19.** 17. 1916; Phot. Korr. 1916, S. 232; Negativentwicklung a. a. O., S. 94; Phot. Ind. 1922, Nr. 18.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ladenen Sole von AgBr und Ag durch derartige Farbstoffe zu einem regelrechten Photobromid ausgeflockt werden[1]), so lag die Annahme nahe, daß hier ein Analogon zur beschleunigenden Wirkung der Neutralsalze vorliege. Diese Vermutung wurde noch durch die weitere Beobachtung unterstützt, daß auch die (saure) physikalische Entwicklung durch saure Farbstoffe beschleunigt werden kann[2]).

Allerdings zeigten sich im weiteren Verlaufe dieser Untersuchungen auch zahlreiche Ausnahmen, indem sich auch viele basische Farbstoffe fanden, die die Hydrochinonentwicklung nicht beschleunigen, sondern sie ganz erheblich verzögern. Man konnte zwar in diesen Fällen an die bekannte Schutzwirkung der Farbstoffe denken, die sich wie in andern Fällen auch gegenüber hochdispersem Silber dann bemerkbar macht, wenn ein gewisser Überschuß von Farbstoff vorhanden ist[3]), doch blieb es dann unklar, warum derartig verzögernd wirkende Farbstoffe in jeder, auch der geringsten Konzentration die Entwicklung verlangsamen, während andere auch bei jeder Erhöhung der Konzentration sie beschleunigen. Zudem fand A. Steigmann[4]), daß auch die Entwicklung in dem stets sauren Hydrosulfit durch Phenosafranin enorm beschleunigt wird. So stellten sich mit der Zeit so viele Ausnahmen von der ursprünglichen Regel heraus, daß auch R. E. Liesegang[5]) hierauf aufmerksam machte. Er versuchte die Entwicklungsbeschleunigung durch Farbstoffe dadurch zu erklären, daß sich hierbei, wie in anderen Fällen anstatt des B-Silbers durch zwischengelagerte Farbstoffteilchen am Verwachsen verhinderte höher disperse A-Teilchen bilden, deren günstige Wirkung für die Fortpflanzung der Entwicklung oben besprochen wurde. Aber auch mit dieser Deutung kommt man nicht über die Schwierigkeit hinweg, daß sich die verschiedenen Farbstoffe so außerordentlich verschieden verhalten.

Bleibt also vorläufig noch die Frage ungeklärt, warum die Farbstoffe bei der Entwicklung ein so individuelles Verhalten zeigen

1) Phot. Ind. 1922, Nr. 1.
2) Kolloid-Zeitschr. **28**. 174. 1921.
3) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. 2. Aufl. Dresden 1921, S. 59.
4) Phot. Ind. 1921, S. 716.
5) Phot. Ind. 1922, Nr. 27; Entgegnung von Lüppo-Cramer ebenda Nr. 34.

und in welcher speziellen Weise sie in den Prozeß eingreifen, so muß doch betont werden, daß eine erheblich beschleunigende Wirkung nur beim Hydrochinonentwickler zu beobachten ist. Ich konnte nun aber nachweisen, daß auch hier die Beschleunigung durch Farbstoffe nur dann eintritt, wenn der Entwickler das übliche Sulfit enthält und daß bestimmte seiner in alkalischer Lösung entstehenden Oxydationsprodukte, deren Bildung eben durch das Sulfit verhindert wird, die Ursache sein müssen, daß der Hydrochinonentwickler bei Abwesenheit von Sulfit viel rascher entwickelt als in seiner normalen Zusammensetzung, während andere Hervorrufungssubstanzen sich umgekehrt verhalten. Jene Oxydationsprodukte des Hydrochinons wirken also ganz wie bestimmte Farbstoffe und die zweifellos kolloidchemische Wirkung beider auf den Entwicklungsvorgang dürfte wohl eine gleiche sein.

Eine ganz ähnliche Einbeziehung der Entwicklersubstanz selbst in den Reduktionsvorgang liegt auch der von S. E. Sheppard[1]) aufgestellten Entwicklungstheorie zugrunde. Der genannte Forscher ist der Ansicht, daß eine sehr wichtige Phase der Entwicklung in der Bildung eines Adsorptionskomplexes zwischen Silberhaloid und Reduktionsmittel besteht, wobei dieser unbeständige Zwischenkomplex eine innere Umlagerung und Zersetzung zu metallischem Silber (das vom unzersetzten Silberhaloid adsorbiert wird), oxydiertem Reduktionsmittel und Bromionen erfährt.

Noch nicht genügend geklärte Reaktionen sind die Beschleunigungen der physikalischen Entwicklung durch Bleisalze[2]) und speziell der mit Pyrogallol durch Bichromat[3]).

Die Umkehrbarkeit der Entwicklerreaktion, soweit die Oxydationsprodukte des Entwicklers die Rückläufigkeit des Prozesses zur Folge haben, behandelten R. Luther[4]) und A. von Hübl[5]). Unter den bei der Entwicklung tatsächlich stattfindenden Verhälthältnissen tritt die Wirkung der Entwickleroxydationsprodukte aber

1) S. E. Sheppard, Phot. Korr. 1922, S. 76.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, S. 311.

3) Drinkwater, vgl. Koll.-Zeitschr. Bd. XIV (1914), S. 187.

4) Die chem. Vorgänge in d. Photogr., Halle 1899.

5) „Die Entwicklg. d. photogr. Bromsilbergelatinepl. bei zweifelhaft richtiger Exposition“, 5. Aufl. Halle 1922.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

kaum nachweisbar in die Erscheinung, wie Lüppo-Cramer[1]) zeigte und J. H. Friedländer[2]) weitgehend bestätigte. Der zuletzt genannte Forscher sagt am Schlusse seiner Ausführungen[3]): „Wir wären somit auch in bezug auf den der Theorie am leichtesten zugänglichen Eisenoxalatentwickler im unklaren, wie er eigentlich wirkt.“ Vgl. hierzu auch S. E. Sheppard und C. E. K. Mees, Phot. Korr. 1906, S. 129 u. 218.

Die Verzögerung der Entwicklung durch Bromsalz ist von R. Abegg[4]) darauf zurückgeführt worden, daß die Bromionen die Silberionenkonzentration vermindern. Diese Erklärung ist wohl allgemein angenommen worden. Der Verfasser zeigte[5]), daß bei übermäßigem Zusatz von KBr zu den Entwicklern anstatt des gewöhnlichen schwarzen Silbers grauweißes Silber entsteht, das sich auch in seiner geringen Adsorptionsfähigkeit z. B. gegenüber dem Thiosulfat charakteristisch von dem normalen Negativsilber unterscheidet. Ich bezeichnete diese Art von Beeinflussung der Entwicklung durch Bromionen als eine kolloidchemische, ohne damit aber zum Ausdruck bringen zu wollen, daß ich die von Abegg angenommene Wirkung auf die Silberionenkonzentration nicht für das primäre hielte. Dies sei gegenüber einer Arbeit von S. E. Sheppard[6]) betont, die z. B. von A. H. Nietz[7]) so dargestellt wird, als sei sie eine Widerlegung meiner Untersuchung, die ausschließlich die Beeinflussung des Endproduktes der Entwicklung durch die Bromionen zum Gegenstand hatte und die doch zweifellos eine kolloidchemische ist, wie auch Sheppard a. a. O. hervorhebt.

Da bei der Entwicklung Bromsalz entsteht und dieses wieder die weitere Entwicklung verzögern muß, so ist es auch nicht gleichgültig, wie groß die Menge der entwickelnden Lösung

1) Phot. Korr. 1902, S. 22.
2) Phot. Korr. 1902, S. 252.
3) Zitiert nach Eders Jahrb. 1903, S. 485.
4) Arch. f. wiss. Photogr. Bd II (1901) S. 77.
5) Koll.-Zeitschr. IV (1909), S. 92.
6) Koll.-Zeitschr. V (1909) S. 43.
7) A. H. Nietz, The Theory of Development, Rochester N. Y. 1922, S. 150.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ist. Hierauf machte Lüppo-Cramer[1]) aufmerksam. Er fand, daß bei Anwendung reichlicher Entwicklermenge die entstehenden KBr-Spuren besonders in Rapidentwicklern sich noch kaum bemerkbar machen, daß es aber bei den auf KBr stark reagierenden Lösungen schon eine große Rolle spielt, ob man mit einem Minimum oder mit reichlichen Mengen an Lösung arbeitet. Immerhin darf der Einfluß der Entwicklermenge nicht vernachlässigt werden, wenn es sich um genauere Vergleiche oder sensitometrische Feststellungen handelt. Die Anwendung eines genügenden Übermaßes der hervorrufenden Lösung bietet aber einen ausreichenden Schutz gegen Versuchsfehler.

Eine Verzögerung der Silberreduktion findet statt durch eine Reihe von Salzen, wie Borax, Zitrat, Bikarbonat, Phosphat, Wolframat, Arsenit, Molybdat und Salizylat[2]). Da alle diese Salze schwer lösliche Silbersalze bilden, so suchte ich die Erklärung ihrer entwicklungsverzögernden Wirkung in der Analogie zur Wirkung der Bromionen. Doch wurde von E. König als Referenten der Zeitschr. f. angew. Chemie (1916, S. 41) darauf aufmerksam gemacht, daß Borax, Na_2HPO_4 und Bikarbonat trotz ihrer alkalischen Reaktion saure Salze bilden, die einerseits einem Phenolat (z. B. Hydrochinonnatrium) das Alkali zu entziehen vermögen (in diesem Falle also verzögernd wirken), andererseits aber auch aus dem Salze einer Base (Metol) die Base in Freiheit setzen können (d. h. in diesem Falle beschleunigend wirken). Nach König scheint in diesem Falle wenigstens mehr eine Wirkung auf den Entwickler als auf das Bromsilber vorzuliegen.

Praktisch wichtig, theoretisch aber noch nicht erklärt ist die schleierwidrige Wirkung der Desensibilisatoren auf panchromatische Platten. (Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte. II. Aufl., Leipzig 1922, S. 79.)

Eine Beschleunigung der Silberreduktion durch Säuren beschrieb Lüppo-Cramer[3]). Gelegentlich meiner Untersuchungen über die Silberfarben[4]) fiel es mir auf, daß die

1) Phot. Ind. 1913, S. 1849.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915, S. 36, 169, 171.
3) Phot. Korr. 1915, S. 36.
4) Dieses Buch S. 357.

Reduktion von Silbernitrat mittels Eisenvitriol durch Zusatz von Essigsäure enorm beschleunigt wird. Eisenvitriol allein führt überhaupt nicht zur Ausbildung der farbigen Silbersole unter den angegebenen Verhältnissen, offenbar weil sehr bald ein Gleichgewichtszustand eintritt, der den Prozeß zum Stillstand bringt.

Die Beschleunigung und Vervollständigung der Reaktion durch größere Mengen von Essigsäure ist zunächst um so auffallender, als bei der Reduktion des Silbersalzes durch Hydrochinon und andere organische Entwicklersubstanzen Essigsäure ebenso wie andere Säuren eine starke Verzögerung der Reduktion zur Folge hat. Wie Essigsäure wirken auch Oxalsäure, Zitronensäure und Weinsäure beschleunigend auf die Reduktion von Silbernitrat durch Eisenoxydulsulfat. Man überzeuge sich von dieser starken Wirkung auf folgende Weise. Je 20 ccm 10 proz. Silbernitratlösung werden mit 100 ccm Wasser, besser noch mit 100 ccm gereinigter Gelatinelösung verdünnt und mit 10 ccm Eisenvitriollösung 1 : 3 versetzt. Fügt man nun vor der Reduktion 5 g der genannten Säuren zu, so erhält man eine ganz enorme Beschleunigung der Reduktion.

Die Deutung der vielleicht zunächst überraschenden Wirkung der Säuren dürfte in der Richtung zu suchen sein, auf die zuerst R. Abegg[1]) zur Erklärung der stark reduzierenden Wirkung gerade des Eisenoxalates gegenüber Eisensulfat hinwies. Nach Abegg werden entsprechend der Abegg-Bodländerschen Elektroaffinitätstheorie[2]) die Ferri-Ionen viel weitgehender in ein Komplex-Ion übergeführt als die Ferro-Ionen und deshalb mehr Ferri- als Ferro-Ionen durch den Oxalatzusatz beseitigt. Die Tendenz zur Umkehrung des Prozesses wird also durch den Zusatz des Kaliumoxalates zum Eisenvitriol verringert und damit die Reduktionsgeschwindigkeit unterstützt.

Abegg sagte in der zitierten Arbeit auch voraus, daß, da Ferri-Fluorid nach den Untersuchungen von Peters[3]) sehr wenig ionisiert ist, höchst wahrscheinlich der Zusatz von Fluoralkali zu Eisenvitriol dessen reduzierende Eigenschaften stark erhöhen müsse. In der Tat war die Wirkung von Fluorkalium als Beschleuniger bei der Eisentwicklung nasser Kollodiumplatten schon 1844 bekannt[4]). Diese Wirkung der Fluoride diskutierten später

1) Archiv f. wiss. Photogr. Bd. II (1901), S. 76.
2) Zeitschr. f. anorgan. Chem. Bd. XX (1899), S. 471 u. 481.
3) Zeitschr. f. physik. Chem. Bd. XXVI (1898), S. 220.
4) Eder, Gesch. d. Photogr., Halle 1905, S. 245.

unabhängig voneinander und von jener alten Literaturangabe auch R. Ed. Liesegang[1]) und der Verfasser[2]).

In ähnlicher Weise wie das Oxalat und das Fluorid wirken nun bei der Reduktion von Silbernitrat durch Eisensulfat offenbar auch die freien schwach ionisierten Säuren; besonders bei Zusatz von Essigsäure zu Eisenchlorid läßt sich schon aus der intensiven Farbenvertiefung die Bildung von Komplex-Ionen schließen, wie analoges auch Abegg als Kriterium für den Vorgang bei der Oxalatwirkung hervorhebt.

Es möge hier nebenbei registriert werden, daß der Zusatz von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zum normalen Eisenoxalatentwickler eine starke Beschleunigung der Entwicklung zur Folge hat.

Über die Veränderung der Kornform des Bromsilbers bei der Reduktion und die Nährkörnertheorie der Entwicklung.

Bekanntlich hat das Silberkorn eines Negativs eine wesentlich andere Form als das Bromsilber, aus dem es entstand. Während das Bromsilber eine relativ gleichmäßige kugelige oder polyedrische Gestalt besitzt, zeigt das chemisch entwickelte Silber eine ganz abweichende Form, die man auch nur schwer definieren kann, da je nach Emulsion, Belichtung und Entwicklung große Verschiedenheiten auftreten.

Sehr interessant erweist sich die Entwicklung des Bromsilbers direkt unter dem Mikroskop, wie meines Wissens zuerst V. Bellach[3]) in seinen grundlegenden Untersuchungen in Gemeinschaft mit K. Schaum beschrieben hat. Bellach schreibt:

„Die Entwicklung erfolgt in der Weise, daß z. B. zwei benachbarte Bromsilberpartikel sich protuberanzenförmig vergrößern, schließlich miteinander verwachsen und die für das reduzierte Plattenkorn charakteristische Form liefern. Ich möchte hierbei gleich darauf aufmerksam machen, daß die reduzierten Kornformen in keiner Weise den ursprünglichen, teilweise kristallinischen AgBr Körnern entsprechen[4]). Sie stellen Gebilde für sich dar, die wohl

1) Phot. Korr. 1898, S. 580.

2) Lüppo-Cramer, Wiss. Arb. a. d. Geb. d. Photogr. Halle 1902, S. 26.

3) Viktor Bellach, Die Struktur der photographischen Negative. Dissertation, Marburg 1903, S. 53.

4) Kaiserling, Phot. Mitteil. 1898, S. 10.

aus den letzteren hervorgegangen sind, aber hinsichtlich der Definition ihrer äußeren Gestalt um so größere Schwierigkeiten bereiten, als ihre Bildung ohne sichtbare Gesetzmäßigkeit erfolgt."

Wertvolle Studien über das Plattenkorn verdanken wir auch W. Scheffer[1]), der mit zahlreichen mustergültigen Mikrophotogrammen viel zu unserer Kenntnis der Negativstruktur beigetragen hat. Unter den Befunden Scheffers haben besonders die Ausläufer des Bromsilberkornes im ersten Stadium der Hervorrufung, die mit den Bellachschen „Protuberanzen" identisch sind, Aufsehen erregt. Scheffer schreibt hierüber[2]):

„Man bekommt bei aufmerksamer Beobachtung den Eindruck, als ob die hier beschriebenen Gebilde durch einen explosionsähnlichen Vorgang erzeugt worden wären: Kleine Körperchen werden von dem Ausgangskorn weggeschleudert und sie bilden im Leim gerade oder unregelmäßig gekrümmte Schußkanäle. Häufig kann man am Ende des Kanales das Körperchen noch als Endknöpfchen wahrnehmen, manchmal ist der größte Teil des Körperchens an den Wänden des Kanales hängen geblieben. Beide Gebilde, das Endknöpfchen und der Kanal, sind die Keime, an denen die Entwicklung beginnt, der Kanal natürlich nur da, wo Teilchen an seinen Wänden hängen geblieben sind. Hier und da kommt es vor, daß im Kanal sehr wenig hängen geblieben ist, dann sieht man das Körperchen entweder ganz gesondert vom Ausgangskorn, oder nur durch einen kaum sichtbaren Schatten mit demselben verbunden. Den Anfang und den Verlauf der Entwicklung kann man unter dem Mikroskop beobachten, wenn man sehr dünn gegossene Schichten unter dem Mikroskop entwickelt"[3]).

Diese außerordentlich wichtigen Beobachtungen sind mehrfach als ein direkter Beweis der Zerstäubung des Bromsilbers durch das

---

1) Phot. Rundsch. 1907, S. 65; Phot. Korr. 1907, S. 233; Zeitschr. f. Elektrochemie, Bd. XIV (1908), S. 489.

2) Phot. Rundsch. 1907, S. 66.

3) M. B. Hodgson (Abr. Scient. Publ. Res. Labor. Eastman Kodak Co. Vol. III (1917—1918) S. 28) konnte jene „Schußkanäle" nur in einzelnen Fällen bei enormen Überexpositionen beobachten. Nach normalen F positionen fand Hodgson nur die bekannten verhältnismäßig geringen Verzerrungen des Kornes.

Neuerdings haben auch Wightman, Trivelli und Sheppard (Kodak-Berichte Bd. VIII (1924) S. 68) interessante Mikrophotogramme veröffentlicht, die die Deformierung des Bromsilbers bei der Entwicklung zeigen. Eine eingehende Studie über das Verhalten des Bromsilberkornes bei der Entwicklung veröffentlichte vor kurzem auch L. F. Davidson (Phot. Journal 1925, S. 19; 1926, S. 230.)

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Licht aufgefaßt worden. Doch hat Scheffer selbst an anderer Stelle[1]) bereits hierüber gesagt: „Ein zwingender Beweis ist vorderhand für die Annahme explosionsartiger Vorgänge bei der Belichtung nicht zu erbringen. Indessen scheint mir aus der Gestalt dieser Gebilde diese Deutung mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit hervorzugehen.“

In der Tat ist ja durch die Beobachtung des entwickelten Kornes nichts Bestimmtes darüber zu erfahren, was durch die Belichtung allein geschieht. Es wäre also zu erwägen, ob die von Bellach als „Protuberanzen“ und von Scheffer als Brom-„Schußkanäle“ bezeichneten Vergrößerungen beziehungsweise Deformationen des ursprünglichen Plattenkornes nicht erst bei der Entwicklung entstehen können. Schon vor vielen Jahren von mir angestellte mikroskopische Untersuchungen über das Korn des chemischen Schleiers, sowie des Schleiers, der durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd, Schwefelsäure, Salpetersäure usw. auf die Trockenplatte entsteht, die eine große Übereinstimmung der Silberform mit der des belichteten Kornes gezeigt hatten, weckten in mir die Vermutung, daß die „Protuberanzen“ oder „Bromschußkanäle“ auch ohne Belichtung zustande kommen könnten und in diesem Falle das Phänomen als eine Entwicklungserscheinung aufzufassen sein müßte.

In den beigegebenen Mikrophotogrammen erhält diese Vermutung eine Stütze. Es handelt sich um Platten, welche auf die Weise erhalten wurden, daß eine gußfertige Emulsion mit zehn Teilen Wasser verdünnt und dann in so dünner Schicht gegossen wurde, daß alle Bromsilberkörner in nur einer Ebene liegen. In Abb. 69 wurde die Schicht zuerst „normal“ belichtet und dann kurz in Metolsoda entwickelt. Fixiert wurden die Platten nicht, um das unentwickelte Bromsilberkorn mit dem reduzierten vergleichen zu können. Abb. 70 zeigt nur Schleierkorn, d. h. die unbelichtete Platte wurde sehr lange (eine halbe Stunde) entwickelt. Die ziemlich regelmäßigen und helleren Körner sind noch unverändertes Bromsilber, die schwarzen Teilchen sind entwickelte Partikel. In Abb. 71 wurde das Bromsilber durch Baden in 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung „verschleiert“ und dann entwickelt. In Abb. 70 und besonders in Abb. 71 findet man viele Silberkörner, die im Prinzip mit den interessanten Schefferschen Formen eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen, wenn auch bei weitem nicht in der frappanten

1) Zeitschr. f. Elektrochem. 1908, S. 491.

eventuell für eine Art von Schußkanälen sprechenden Weise wie bei einigen Aufnahmen von Scheffer. Immerhin zeigen die Abb. 70 und 71 noch eklatanter als die belichtete Schicht in Abb. 69, die

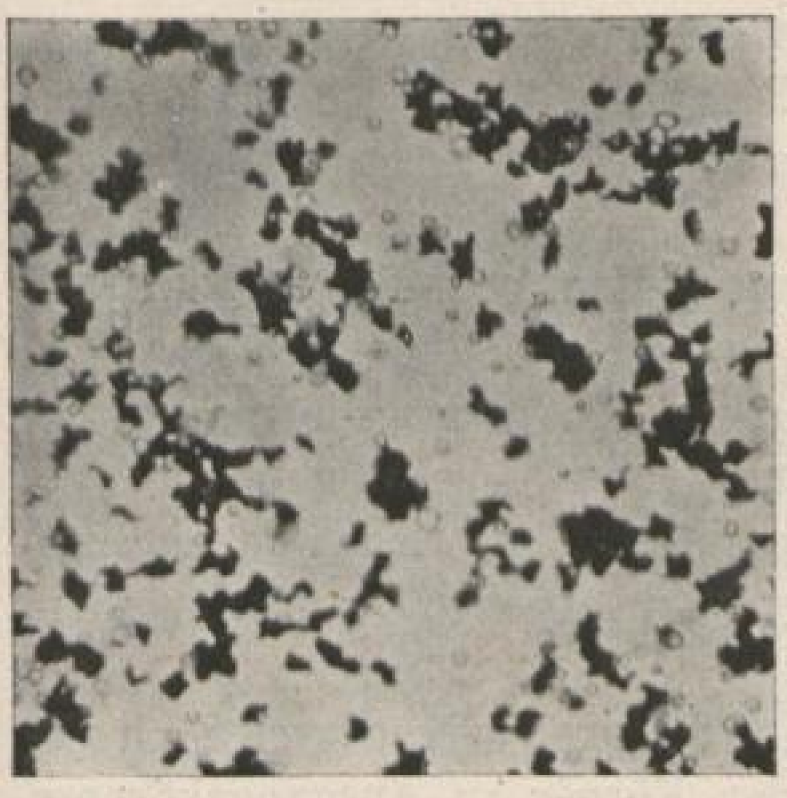


Abb. 69.

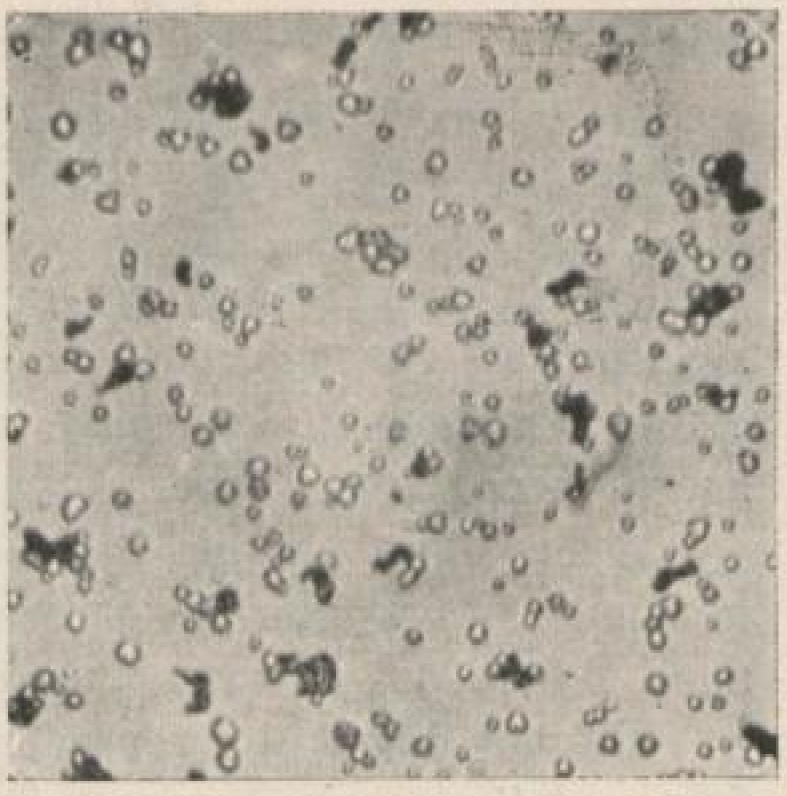


Abb. 70.

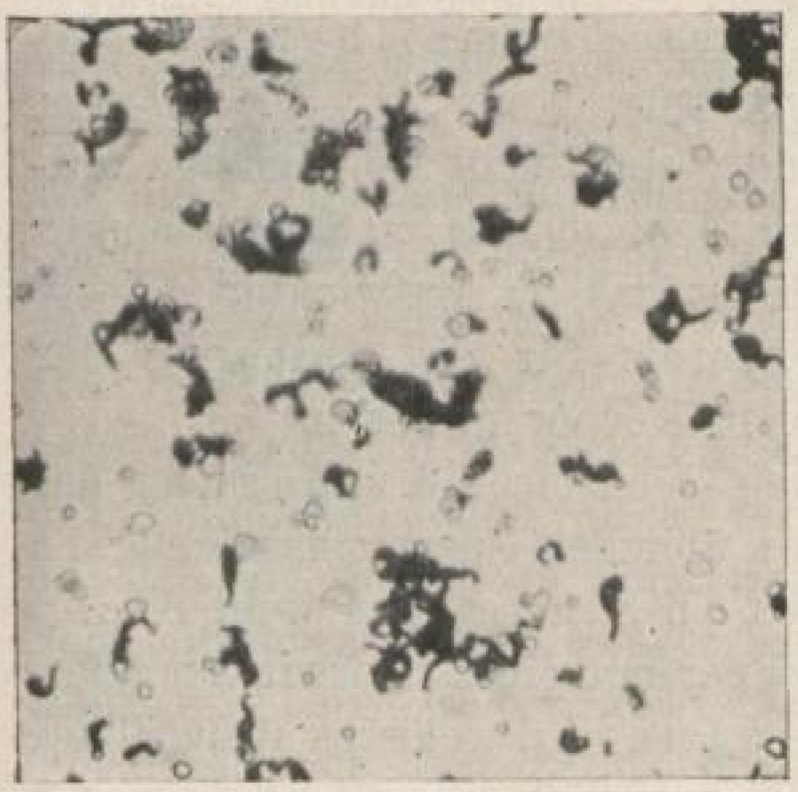


Abb. 71.

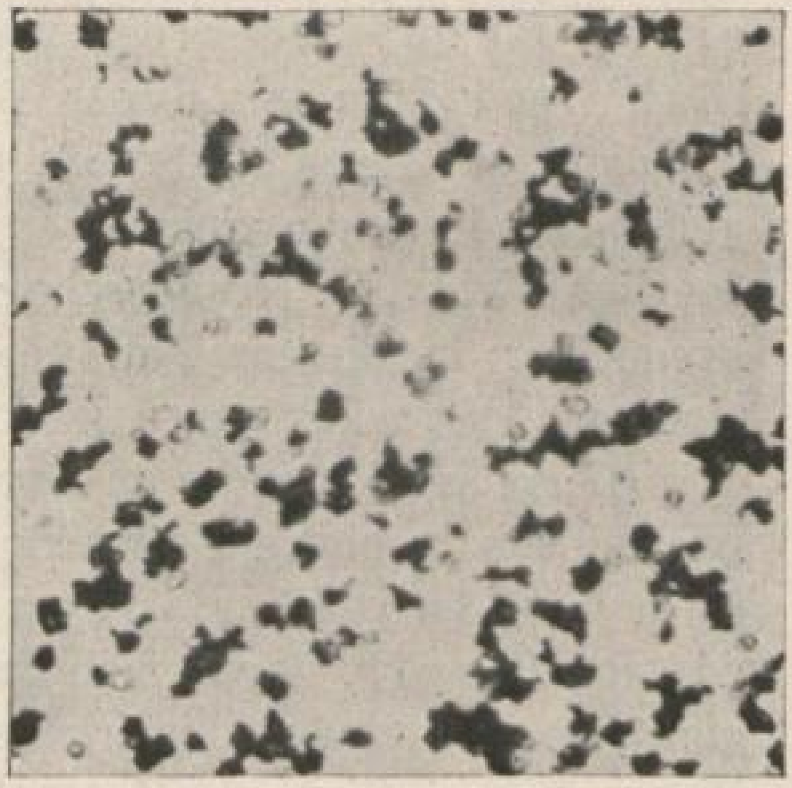


Abb. 72.

Veränderung der Kornform des Bromsilbers durch die Entwicklung.

wohl schon etwas zu weit entwickelt wurde, daß auch ohne eine voraufgegangene Belichtung [1]) das Bromsilberkorn sich in einer total

1) Darüber, daß die H_2O_2-Wirkung nicht etwa als Strahlung, sondern als eine Verschleierung durch eine Lösung der Silberreduktionsspuren in dem Peroxyd aufzufassen ist, vergleiche man meine Abhandlung in Eders Jahrbuch für 1909, S. 102.

anderen Form entwickelt, als die es ursprünglich hatte. Auch eine Bestrahlung mit Röntgen-Strahlen anstatt mit Licht ließ gegen die Erwartung keine wesentlich, d. h. im Prinzip veränderte Silberform bei der Entwicklung erscheinen, wie Abb. 72 zeigt.

Aus seinen mikroskopischen Befunden hat Scheffer geschlossen, daß man bei der Entwicklung zwischen „Ausgangskörnern" und „Nährkörnern" unterscheiden muß, von denen die letzteren, d. h. die in einem niedrigeren Reifungsstadium befindlichen Körner[1]), zunächst in Lösung gehen sollen und deren Silber sich dann an einer Verstärkung der höher gereiften und durch die Belichtung zuerst zersetzten Körner („Ausgangskörner") beteiligen soll.

Scheffer hat als Stütze für diese seine Annahme, daß sogenannte Nährkörner im Entwickler vorübergehend gelöst würden, auch folgenden Versuch angeführt[2]):

Die von dem Autor reproduzierten Figuren zeigen nach Scheffer, „daß nur ein gewisser Teil der Körner zu Ausgangskörnern für die Entwicklung wird. Die anderen hat der Entwickler aufgelöst. Um diesen Vorgang genauer zu verfolgen, wurde in einer Entwicklerlösung etwas Bromsilber aufgelöst[3]) und dann mit dieser Lösung entwickelt . . . Die Körner, die nicht zu Ausgangskörnern wurden, sind nicht vollkommen aufgelöst, sondern nur viel zarter geworden, so daß man sie weniger deutlich sieht . . . Augenscheinlich ist das im Entwickler gelöste Bromsilber in diesem Fall ein Hindernis für die Auflösung der nicht zu Ausgangskörnern gewordenen Körner gewesen."

Hierzu ist folgendes zu bemerken. Von einer Auflösung des Bromsilbers in einem Entwickler der üblichen Zusammensetzung in dem von Scheffer angegebenen Sinne kann wohl nicht die Rede sein. Wenn man Bromsilber mit einem Entwickler übergießt, so erhält man kein irgendwie dauernd gelöstes Bromsilber. Wenn auch im Sinne der Ionentheorie natürlich vorübergehend das Bromsilber bei seiner Reduktion in Lösung sein muß, so fällt doch praktisch der Reduktionsmoment mit dem der Lösung zusammen und man hat sicherlich im Filtrate vom Bromsilber respektive dem reduzierten Silber keinerlei „gelöstes Bromsilber". Die von

1) Siehe die Diskussion zwischen Schaum und Scheffer in Zeitschr. f. Elektrochemie 1908, S. 499.

2) Phot. Korr. 1907, S 234.

3) Gesperrt von L-C.

Scheffer beschriebene Erscheinung einer veränderten Einwirkung einer solchen vermeintlichen Lösung von Bromsilber im Entwickler ist gewiß darauf zurückzuführen, daß der Entwickler durch das ihm vorher zugefügte Bromsilber natürlich teilweise verbraucht und also in seiner Reduktionskraft geschwächt wurde.

Immerhin könnte trotz der Bedeutungslosigkeit des zuletzt angeführten Versuches die Scheffersche Entwicklungstheorie zutreffend sein. Um hierüber eine Entscheidung herbeizuführen, stellte ich eine Versuchsreihe an, indem ich eine Emulsion von kolloidem Bromsilber, wie sie für das Lippmannsche Interferenzfarbenverfahren verwendet wird, zu einer hochempfindlichen Emulsion in verschiedenen Verhältnissen mischte und neben den nur mit einer entsprechenden Menge Gelatinelösung „verdünnten" gereiften Emulsionen sensitometrisch prüfte. Würde die Ansicht richtig sein, daß sich feinkörniges und selbst noch nicht über dem Schwellenwert belichtetes Bromsilber vorübergehend im Entwickler löst und trotz der doch immerhin zwischen den einzelnen Körnern vorhandenen Gelatineschicht sich in irgendeiner Weise an der Entwicklung der photochemisch veränderten größeren „Ausgangskörner" beteiligte, so müßte das außerordentlich feine Korn der Lippmann-Emulsion sicherlich den Entwicklungsprozeß der grobkörnigen Emulsion unterstützen, zumal unter diesen Verhältnissen gewiß die Körner einander viel näher sind als bei den mikrophotographischen Versuchen. Dies war aber in keiner Weise der Fall. Die Platten mit dem Zusatz der feinkörnigen Emulsion zeigten nicht den geringsten Unterschied gegenüber den Kontrollplatten ohne diese vermeintliche „Nährsubstanz", soweit es sich um eine noch einigermaßen „normale" Entwicklung (d. h. zehn Minuten lange Hervorrufung in Metol-Soda) handelte. Bei noch erheblich weiter getriebener Entwicklung entstand auf den Schichten mit dem Zusatz des kolloiden Bromsilbers lediglich ein Gelbschleier, der aber nicht im mindesten Schwellenwert oder Gradation der gereiften Emulsion beeinflußte. Es begründet auch dieses negative Resultat gewichtige Bedenken gegen die Nährkörnerentwicklungstheorie.

Nun scheinen allerdings einige der von Scheffer gelieferten Mikrophotogramme die Tatsache zu illustrieren, daß nach der Entwicklung die Zahl der Silberkörner beträchtlich geringer ist als die der ursprünglichen Bromsilberkörner, woraus eben Scheffer

schloß, daß ein Teil der Bromsilberkörner als „Nährmaterial“ in Lösung gegangen sein müsse.

Man vergleiche nun Fig. 69 und 70 auf S. 385, wobei man ja Fig. 69 trotz der vereinzelten Schleierkörner ganz gut als einen Repräsentanten des unentwickelten Kornes zum Vergleiche heranziehen kann. Sieht man von dem Verwachsen der einzelnen nahe beieinander liegenden Körner bei der belichteten Platte in Fig. 69 ab, so kann man von einem eigentlichen Verschwinden bestimmter Bromsilberpartikel in der Art, daß diese gelöst seien, wohl nicht eigentlich reden. Leider kann man hier insofern keine ganz exakten Versuche anstellen, als es natürlich schwierig ist, dieselbe Stelle der Platte zuerst unbelichtet und nachher belichtet aufzunehmen, wie dies Scheffer z. B. bei seinen interessanten mikrophotographischen Studien über Abschwächung und Verstärkung und auch neuerdings The Svedberg (s. S. 298) bei unentwickelten Platten, so erfolgreich bewerkstelligten. Man kann also nur aus einer genügenden Häufung der Vergleiche mit einiger Sicherheit Schlüsse ziehen. Eine umfassende Durchsicht einer größeren Anzahl von „mikroskopisch dünn“ gegossenen Platten, auch verschiedener Emulsionsarten, bestärkten mich in der Vermutung, daß bei solchen Versuchen außerordentlich leicht Ungleichmäßigkeiten eintreten können dadurch, daß der Guß einer für den vorliegenden Zweck hinreichend dünnen Schicht stets sehr verschieden in bezug auf die Kornverteilung ausfällt. Man sieht dies auch an Fig. 71, die viel ärmer an Bromsilberkörnern ist als Fig. 69 und 70, obgleich das Gießen und Abschleudern der überschüssigen Emulsion unter möglichst gleichen Verhältnissen vorgenommen wurde. Vergleicht man indessen sehr nahe beieinander liegende Partien einer und derselben Platte, einerseits belichtete, anderseits unbelichtete, wie dies auch bei den Figuren 69 und 70 zutrifft, so kann man in keiner Weise von Erscheinungen reden, die als eine Auflösung bestimmter „Nährkörner“ zugunsten der „Ausgangskörner“ gedeutet werden müßten. Eine wirkliche Verminderung der Silberkornzahl gegenüber der ursprünglichen Bromsilberkornzahl tritt vielmehr nach meinen Beobachtungen lediglich durch das Verwachsen der „protuberanzenartigen“ Ausläufer mehrerer nahe beieinander liegenden Bromsilberkörner ein, was natürlich in der gewöhnlichen photographischen Schicht noch viel ausgeprägter der Fall sein wird, als bei den ziemlich zerstreut liegenden Par-

tikelchen der stark verdünnten Emulsionen, wie sie für die mikroskopische Übersicht benötigt werden.

Nach allem glaube ich, daß auch die Nährkörnertheorie auf schwachen Füßen steht. Man wird also die Veränderung der Kornform bei der Entwicklung in Ursachen suchen müssen, die weder direkt auf Vorgänge schon bei der Belichtung, noch darauf zurückzuführen sind, daß unter Zuhilfenahme von gelöstem Bromsilber außerhalb sogenannter „Ausgangskörner" eine Art physikalische Entwicklung zustande kommt. Mit anderen Worten: man wird jedes einzelne Bromsilberkorn bei der Entwicklung als ein System für sich zu betrachten haben.

In einer gemeinsamen Arbeit: „Zur Kolloidchemie der photographischen Bildentwicklung"[1]) haben R. Ed. Liesegang und Lüppo-Cramer die vorstehenden Ausführungen über die Kornform des Negativs noch durch folgendes ergänzt. Sie schreiben:

„Eine hochempfindliche Bromsilbergelatineemulsion wurde mit ungereifter Chlorsilbergelatine gemischt und Platten damit gegossen. Bei einer dem Bromsilber angepaßten sehr kurzen Belichtung ließ sich ein schwarzes Bild mit einem Rapidentwickler hervorrufen. Bei raschem Arbeiten ließ sich eine Verschleierung des Chlorsilbers vermeiden. Belichtete man andererseits sehr lange, d. h. mehrere Sekunden bei Tageslicht, so ließ sich mit einem stark verdünnten und stark bromidhaltigen Hydrochinonentwickler in einigen Minuten das Chlorsilberbild farbig hervorrufen. Wegen der Schwäche des Entwicklers wurde unter diesen Bedingungen das Bromsilber nur in Spuren reduziert. Es wurde hierbei ebenfalls festgestellt, daß die Entwicklung des Bromsilbers durch das beigemengte Chlorsilber nicht begünstigt wurde, was wegen der größeren Löslichkeit des Chlorsilbers vielleicht noch eindringlicher gegen die Nährkörnertheorie, d. h. einen Transport gelösten Halogensilbers von Korn zu Korn, spricht als der Versuch mit kolloidem Bromsilber.

Die Formveränderung des Bromsilbers beim gewöhnlichen Entwicklungsprozeß scheint also weder durch Vorgänge schon während der Belichtung, noch durch eine Art Verstärkungsprozeß nach dem Muster der Ostwald-Reifung während der Hervorrufung erklärt

1) Eders Jahrb. f. 1912, S. 18.

werden zu können, und es taucht die Frage auf, auf welche andere Weise die Korndeformation zustande kommen kann.

Die Struktur des Negativsilbers ist von großer Bedeutung, denn durch sie wird die Schwärzungskurve der Negative bestimmt, derjenige Maßstab, an dem der photochemische Vorgang bei der Belichtung überhaupt erst erkannt und gemessen werden kann. Die optische Deckkraft des Silbers ist natürlich durchaus nicht proportional seiner Masse, wenn wesentlich verschiedene Dispersitätsgrade vorliegen. Allerdings haben die Messungen von J. M. Eder[1]) bei den gewöhnlichen Bromsilberplatten des Handels eine annähernde Proportionalität zwischen Schwärzung und Silbermenge ergeben. Doch zeigen nach Eder Jodsilberkollodiumplatten die gleiche Schwärzung schon bei erheblich geringeren Silbermengen, und Silberspiegel sind noch viel undurchlässiger gegen Licht. Auch scheint aus Versuchen von Lüppo-Cramer[2]) hervorzugehen, daß die durch die Schwärzung sich ergebende „Empfindlichkeit" einer Schicht auch bei gleicher Korngröße und gleicher Belichtungskeimmenge auch abhängig von dem Bindemittel der Emulsionen ist: das schwarze Silber der Gelatineemulsion deckt stärker als das entwickelte weniger dunkle der Bromsilberkollodiumemulsion. Man sieht, daß auch hier überall Komplikationen vorliegen, die es begreiflich erscheinen lassen, daß das Bunsen-Roscoesche Gesetz bei den photographischen Systemen nicht immer auch nur annähernd gültig ist.

Für die Beurteilung der Korndeformierung durch die Entwicklung ist auch die leichte Veränderung von Bedeutung, der das Negativsilber bei veränderten Bedingungen des Trocknens unterliegt. Die in der Plattenfabrikation so gefürchteten „Trockenränder"[3]), die unvertilgbare Wirkung von Wassertropfen auf trocknenden Platten, sind Anzeichen des physikalisch labilen Zustandes des Silbergels im Negativ. Man wird hiernach vielleicht auch in Erwägung ziehen dürfen, ob das Silber nicht im Momente seiner Entstehung dem flüssigen Zustande nahe sein kann, wie ja nach H. Freundlich[4]) das vorübergehende Auftreten flüssiger Phasen auch bei Metallen nicht unwahrscheinlich ist.

---

1) J. M. Eder, Handb. d. Photogr., Bd. 3, 5. Aufl, S. 222.

2) Koll.-Zeitschr., Bd. 3, S. 136.

3) S. auch „Trockenränder als Liesegangsche Schichtungen" von Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. Bd. XIV (1914), S. 34.

4) H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 320.

So erkennt man, daß der photographische Entwicklungsprozeß eine Fülle von Problemen birgt, deren endgültige Lösung wir von den Fortschritten der Kolloidchemie erwarten müssen."

Topographische Verhältnisse bei der Entwicklung.

Je nach der Art, wie sich das Silber des entwickelten Negativs innerhalb des Bromsilberkornes verteilt findet, kann man, wie oben S. 371 ausgeführt wurde, unterscheiden zwischen einer Korntiefen- und einer Kornoberflächenentwicklung.

Die gewöhnliche chemische Entwicklung ist als Korntiefenentwicklung anzusprechen, da sie das Korn mehr oder weniger vollständig reduzieren kann, während die physikalische Hervorrufung in ihren reinsten Formen natürlich eine reine Kornoberflächenentwicklung ist, da das außen abgeschiedene Silber sich ja nur an der Oberfläche des belichteten Bromsilberkornes anlagern kann. Zwischen diesen beiden Extremen gibt es sehr viele Übergänge, insofern als auch zahlreiche Entwicklungsvarianten, die kein Silber von außen (aus der Entwicklerlösung) zuführen, doch als Kornoberflächenentwickler anzusehen sind. Hierhin gehört vor allem die farbige, praktisch nur bei Chlorsilber übliche Entwicklung, bei der mit zunehmender Verdünnung des Entwicklers die normale Tiefenentwicklung immer mehr in die Kornoberflächenentwicklung übergeht.

Eine einfache Überlegung zeigt nun, daß mit der Veränderung des Reduktionsvorganges je nach der Verschiedenheit in bezug auf die einzelnen Körner auch eine andere Verteilung des Bildmaterials nach der Tiefendimension der Gesamtschicht zu eintreten muß. Denn die erforderliche Deckkraft des Bildes ist in erster Linie von der Gesamtmenge des Silbers pro Flächeneinheit abhängig und wenn die einzelnen Körner nur an ihrer Oberfläche reduziert werden, so sind zur Deckung eben so viel mehr Körner erforderlich, als wenn eine weiter gehende Reduktion der einzelnen Körner eintritt. Diese Verhältnisse lassen sich auch mikroskopisch direkt einsehen, wie ich an einigen Mikrophotogrammen der Kornstrukturen zeigte, die einerseits bei der gewöhnlichen Entwicklung, andererseits durch typische Kornoberflächentwicklungen erhalten wurden [1]).

Nun gibt es aber auch Hervorrufungsvarianten, deren hervorstechendes Merkmal eine topographisch verschiedene Verteilung

1) Phot. Korr. 1913, S. 17.

der Bildsubstanz nach der Tiefendimension der Gesamtschicht ist. Eine solche „Schichttiefenentwicklung" wurde zuerst von G. Balagny beschrieben[1]).

Balagny benutzt folgenden sauren Amidolentwickler: Wasser 1000 ccm, Bisulfitlauge des Handels 100 ccm, Na_2SO_3 20 g. Von dieser Vorratslösung verwendet er 7 bis 8 ccm und setzt dazu 1,5 g Amidol, gelöst in 150 ccm Wasser.

Legt man in diese Lösung eine sehr reichlich belichtete gewöhnliche Trockenplatte, so erscheint längere Zeit in der Aufsicht keine Andeutung einer Entwicklung, während in der Durchsicht bereits eine ziemlich erhebliche Deckung des Bildes zu erkennen ist. Es stellt sich tatsächlich heraus, daß die Entwicklung von der Glasseite der Schicht aus beginnt. Erst bei längerer Hervorrufung (etwa 10 Min.) zeigt sich auch ein Bild auf der Schichtseite, das jedoch eine beträchtlich geringere Schwärzung aufweist als auf der Glasseite. Man erhält auf diese Weise ein Bild von eigenartigem Aussehen, relativ geringe Deckung in den Lichtern, einen hellen, in der Aufsicht reflektierenden Silberniederschlag. Die Notwendigkeit einer starken Überexposition über die für eine normale Hervorrufung erforderliche Zeit und der ganze Habitus des Bildes lassen den Schluß zu, daß wir es hier neben einer offenbaren Schichttiefenentwicklung mit einer typischen Kornoberflächenentwicklung zu tun haben.

Es fragt sich nun: wie kommt diese neuartige Entwicklung von der Tiefe der Schicht aus zustande?

Balagny selbst und einige Referenten seiner Abhandlung suchten die Erklärung des Phänomens in der Wirkung des Bisulfites bzw. der bei dessen Umsetzung mit dem salzsauren Diamidophenol freiwerdenden schwefligen Säure, die an der Schichtseite die Entwicklung verhindern sollte. Es ist indessen nicht notwendig, eine besondere Mitwirkung der schwefligen Säure zur Erklärung heranzuziehen, denn ich stellte fest, daß weder Bisulfit noch Sulfit für das Zustandekommen der Schichttiefenentwicklung mit Amidol ausschlaggebend ist. Man erhält vielmehr die von Balagny entdeckte Entwicklung von der Glasseite aus auch in mindestens ebenso charakteristischer Weise mit einer einprozentigen Lösung von Amidol ohne jeden weiteren Zusatz.

1) Phot. Wochenbl. 1912, S. 284; Phot. Chronik 1912, S. 455.

Von den üblichen Entwicklersubstanzen scheint ausschließlich das Amidol jenen anormalen und überraschenden Entwicklungsmechanismus zu vollführen und auch dieses nur dann, wenn es in rein wässrigen Lösungen oder — wie bei Balagny — mit bestimmten Mengen von Bisulfit versetzt angewendet wird.

Im einfachsten Falle, bei der Verwendung der Lösung des salzsauren Diamidophenols ohne weitere Zusätze, muß die Erklärung der eigenartigen topographischen Wirkung in folgendem gesucht werden.

Schon der Altmeister der Kolloidchemie, I. M. van Bemmelen[1]) sprach den allgemeinen Satz aus, daß Kolloide durch ihr Adsorptionsvermögen chemische Zersetzungen von Salzen zustande bringen können, eine Tatsache, die der Verfasser bei seinen Untersuchungen über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der Gelatine[2]), auch besonders in bezug auf die photographischen Phänomene innerhalb der Gelatineschicht eingehend erörterte. Hiernach spaltet die Gelatine das leicht hydrolysierbare salzsaure Diamidophenol in HCl, die es adsorbiert und in die freie Base. Die Folge dieser Dissoziation ist, daß mit der Entfernung von der Schichtoberfläche, also nach der Tiefe zu die Lösung weniger sauer wird, wodurch ihr Reduktionsvermögen natürlich erhöht wird. An der Grenzfläche der Gelatine gegen die Lösung befindet sich dagegen das Amidol in so großem Überschuß, daß die Dissoziationsvermittlung der Gelatine hier nicht so zur Geltung kommen kann. Der Entwickler bleibt hier also saurer und besitzt daher ein geringeres Entwicklungsvermögen.

Die Balagnysche Schichttiefenentwicklung wurde später auch von E. Lehmann[3]) näher untersucht. Lehmann bestätigte meine Befunde und schloß sich meiner Erklärung an. Lehmann fand u. a. auch bei der Entwicklung mit dem Chlorhydrat des Triamidophenols, daß der für die neutrale Lösung dieser Substanz charakteristische Schleier ganz typisch an der Glasseite auftrat, während die Oberfläche vollkommen klar blieb. Ähnliche Beobachtungen machte der Verfasser auch bei Untersuchungen über

1) Landwirtschaftl. Versuchsstationen Bd. XXXV (Berlin 1888,) S. 136; vgl. H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 168.

2) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. Dresden 1908, S. 121; Kolloid-Zeitschr. Bd. 1 (1906), S. 353, II (1907) S. 171, IV (1909) S. 21; dieses Buch S. 437.

3) Phot. Rundsch. 1913, Heft 4.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

die Entwicklungsbeschleunigung durch Bleisalze[1]). Auch folgender Versuch ist für das Verhalten der Gelatine als Säureadsorptionsmittel charakteristisch.

Legt man eine mit reiner Gelatine in der Schichtdicke normaler Trockenplatten überzogene Glasplatte in eine Mischung von 50 ccm 2proz. Metollösung + 0,5 ccm 10proz. Schwefelsäure + 10 ccm 10proz. Silbernitratlösung, so färbt sich die Gelatine tiefblaugrau, ehe noch sich die Lösung selbst sichtbar getrübt hat. Ähnlich verhält sich Pyrogallol unter gleichen Verhältnissen. (Man vergl. hierzu auch Phot. Korr. 1914, S. 188.) Auch die von R. Ed. Liesegang[2]) in einem Referate über diese Untersuchungen des Verfassers geäußerte Vermutung, daß auch der Zusatz flüssiger Gelatine zu einer rein wäßrigen Lösung von Amidol (1 %) das Entwicklungsvermögen beschleunigen könnte, ist zutreffend.

Die Schichttiefenentwicklung von Balagny stellt nun aber nur einen besonders extremen Fall dar. Man braucht nicht derartige abnorme Verfahren heranzuziehen, um räumliche Unterschiede in der Entwicklung feststellen zu können. So ist auch die Abstimmbarkeit der Entwickler durch lösliche Bromide zum Teil einer Beeinflussung der topographischen Verteilung des Silbers im Negativ zugeschrieben worden.

Von R. Ed. Liesegang[3]) und A. von Hübl[4]) wurde zuerst darauf hingewiesen, daß die Fähigkeit der langsam arbeitenden Entwickler, sich an größere Überexpositionen anpassen zu lassen, darauf zurückzuführen ist, daß solche Lösungen im Gegensatz zu denen der Rapidentwickler genügende Zeit haben, um erst in die Tiefe der Gelatineschicht einzudringen, ehe an der Oberfläche der Schicht eine zu weitgehende Reduktion stattfindet. Lüppo-Cramer[5]) gab einen recht anschaulichen Beweis für die Abhängigkeit der Silberverteilung von der Entwicklungsart. Entwickelt man nämlich ein reichlich exponiertes Bild mit starken Schwärzungsunterschieden, am besten also eine Sensitometerskala, z. B. im Metolsoda-Entwickler ohne KBr-Zusatz etwa 3 bis 4 Minuten lang, so beobachtet man von der Glasseite der Platte eine zuerst recht auffällige Erscheinung. Bevor noch die schwächer belichteten

1) Phot. Korr. 1913, S. 313.

2) Koll.-Zeitschr. 39 (1926) S. 93.

3) R. Ed. Liesegang, Photogr. Physik, Leipzig 1899, S. 55.

4) A. v. Hübl, „Die Entwicklung bei zweifelhaft richtiger Exposition", 3. Aufl. Halle 1907, S. 21.

5) Phot. Ind. 1911, S. 1453; Phot. Korr. 1912, S. 383.

höheren Zahlenreihen durchentwickelt sind, erscheinen die ersten Zahlenfelder auf der Glasseite heller als der doch offenbar von weniger Licht getroffene Lichthof und später auch als die schwächer belichteten höheren Zahlenreihen.

Entwickelt man dagegen ein gleiches Bild mit Glyzin bei Gegenwart von KBr, so daß die Hervorrufung etwa eine Viertelstunde dauert, so erhält man keine Spur jener Erscheinung, sondern die Schwärzungsskala scheint auf der Glasseite der auf der Vorderseite ganz analog.

Die abnorme Erscheinung im ersteren Falle ist darauf zurückzuführen, daß bei der raschen Hervorrufung der Entwickler in den stark belichteten Feldern schon in den oberen Lagen der Gelatineschicht verbraucht wurde, ehe noch durch Nachdiffusion die reduzierende Lösung durch neue ersetzt werden konnte. In den letzten Skalenreihen wurde hingegen der Entwickler weniger beansprucht, die Lösung wurde also nicht zu rasch schon in den oberen Lagen der Gelatineschicht verbraucht, so daß sie auch noch in den tieferen Kornschichten genügende Reduktionskraft entfalten konnte. Durch die langsame Hervorrufung in dem bromidhaltigen Glyzin wird dagegen die Entwicklung in dem von Liesegang und von Hübl angedeuteten Sinne verändert: der Entwickler wird in den stark belichteten Feldern nicht schon an der Oberfläche verbraucht, sondern er hat Zeit, in die Tiefe zu dringen, ehe die „Schatten“ überentwickelt sind, das Bild „verschleiert“ wird.

Zweifellos spielt die topographisch differenzierte Verteilung des Negativsilbers bei jenen Entwicklungsvarianten eine Rolle. Man darf diese aber nicht überschätzen.

Wenn nämlich die Liesegangsche Erklärung in ihrer Einfachheit richtig wäre, so sollte es bei der Entwicklung überexponierter Aufnahmen lediglich darauf ankommen, die Entwicklung langsamer zu gestalten. Ich stellte aber fest, daß bloße Verlangsamungen der Entwickler, wie z. B. durch Bikarbonatzusatz, durch relative Erhöhung der Entwicklersubstanzmenge, bzw. Verringerung der Alkalität oder auch starke Verdünnung bis zu einer Standentwicklung von mehreren Stunden Dauer niemals zu einem Effekte führen, der auch nur im entferntesten das Resultat eines Bromsalzzusatzes zu einem abstimmungsfähigen Entwickler erreichen läßt. Vielmehr ist eine durchgreifende Anpassung des Entwicklers an Überexpositionen nur durch Bromsalzverzögerung zu erzielen, denn nur Bromionen halten die verhältnismäßig kürzer belichteten

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Bildteile so lange zurück, bis die Lichter die genügende Deckung erreicht haben. Der hypothesenfreie Ausdruck dieser Tatsache würde sein: die Gradationsskala kann bei einer überexponierten Aufnahme nur durch Zusatz von Bromkalium zum (geeigneten) Entwickler derart verändert werden, daß sie wieder in das Gebiet der normalen Belichtung verschoben wird. Letzten Endes beruht diese Verzögerung bekanntlich auf der Verringerung der Silberionen-Konzentration durch die Bromionen. (Abegg, Schaum u. a.)

Nun kann allerdings nicht bestritten werden, daß infolge der Lichtabsorption in der Bromsilbergelatine lokale Differenzierungen des latenten Bildes auftreten, derart, daß schwächer belichtete Bildteile hauptsächlich an der Oberfläche liegen, während bei starken Belichtungen das latente Bild bis auf die Glasseite reicht. Für die Lösung der Frage aber, ob auch bei der Entwicklung stark überexponierter Aufnahmen diese topographischen Unterschiede noch ausschlaggebend sind, kommt es nicht auf das theoretische Prinzip an sich, sondern darauf an, ob auch bei starken Belichtungen die Unterschiede in der Verteilung des latenten Bildes nach der Tiefendimension der Schicht zu so groß bleiben, daß sie noch beim fertigen Bilde zum Ausdruck kommen.

In welchem Maße die Absorption des Lichtes durch die photographische Schicht stattfindet, läßt sich in einem sehr einfachen Versuche zeigen. Man legt drei Zelluloidfilms übereinander und belichtet sie zusammen unter einer Sensitometerskala. Es zeigt sich bei der Entwicklung, daß zwar die schwächeren Lichteindrücke durch die erste oder die ersten beiden Folien zurückgehalten worden waren, daß aber bei Belichtungen, die noch nicht einmal weit in das Gebiet der Überexposition fallen, die Absorption nicht mehr so stark ist, daß sie die Schwärzung der hinten liegenden Folien verhindert. Ähnliche Versuche wurden übrigens auch schon von Hurter und Driffield[1]) angestellt.

Viele Angaben in der Fachliteratur zeigen, daß die Bedeutung der Verteilung des Bildes nach der Tiefendimension der Schicht für manche photographische Reaktionen erheblich überschätzt wird[2]). Selbst beim solarisierten Bilde wollte man gewisse Reaktionen dadurch erklären, daß das solarisierte Bild mehr an der Schichtoberfläche als an der Glasseite sich befände. Ich zeigte demgegenüber in einer Abhandlung: „Aufhebung der Solarisation durch Keimbloß-

1) Eders Jahrb. 1893, S. 371.

2) Siehe z. B. Idzerda, Phot. Korr. 1909, S. 520.

legung"[1]), daß es bei solarisierender Belichtung keine Rolle spielt, ob man von der Schichtseite oder von der Glasseite belichtet und daß auch der Effekt einer Nachbehandlung mit Bromsilberlösungsmitteln (Vidal-Effekt) mit diesen lokalen Unterschieden nichts zu tun hat.

Gerade die Belichtungen von der Schichtseite einerseits, von der Glasseite andererseits sind nun auch geeignet, einen Prüfstein dafür abzugeben, ob bei der Entwicklung überexponierter Aufnahmen die lokale Verteilung des Bildes nach der Tiefendimension der Gelatineschicht die große Rolle spielt, die man ihr bisher zugeschrieben hat[2]).

Ich belichtete eine größere Serie von Platten normaler Schichtdicke einerseits von der Schichtseite, andererseits von der Glasseite in der Kamera (Innenaufnahme) mit aufsteigenden Expositionszeiten und entwickelte sie in Metolhydrochinon. Bei den kürzer belichteten Aufnahmen blieben, natürlich besonders im Anfange der Entwicklung, die Schatten auf der glasseitig belichteten Platte stark zurück, weil sich das latente Bild hier mehr oder weniger ausschließlich an der dem Lichte zugekehrten, aber dem eindringenden Entwickler erst allmählich zugänglich werdenden Seite der Schicht befindet. Sobald man aber das Gebiet der Normalexposition überschreitet und nur einige wenige Male überexponiert, hören die Unterschiede der Bilder, ob von vorn oder von hinten belichtet, so gut wie vollständig auf. Dies scheint mir doch ein Beweis zu sein, daß die lokale Verteilung des latenten Bildes bei Überexpositionen keine so große Rolle mehr spielt, daß man den Unterschied in der Wirkungsweise zwischen Rapid- und Zeitentwickler allein dadurch erklären kann.

Soweit der Belichtungsspielraum durch den Entwicklungsmechanismus bedingt wird, beruht er natürlich auch auf einer Tiefenentwicklung des Bildes und muß also auch ceteris paribus von der Schichtdicke abhängig sein, zum mindesten eine bestimmte Dicke der Schicht voraussetzen.

Die Dicke der Schicht ist nun aber bei hochempfindlichen Platten viel größer als bei Diapositivplatten und besonders bei Bromsilberpapieren. Im letzteren Falle handelt es sich ja überhaupt nur um ein Aufsichtsbild und die Beanspruchung des Bildmaterials nach der Tiefe der Schicht zu ist demzufolge sehr gering. Aber auch

1) Phot. Korr. 1915, S. 340.

2) Über einen vermeintlichen Einfluß der Bromdiffusion bei der vorder- bezw. rückseitigen Belichtung schrieb R. Abegg (Eders Jahrb. 1901, S. 9. Vergl. hierzu Lüppo-Cramer, ebenda 1902, S. 59.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

bei Diapositivplatten ist die Schichtdicke verhältnismäßig gering, weil das aus feinkörnigem Bromsilber reduzierte Silber eine größere Deckkraft hat als das gröberkörnige der hochempfindlichen Platte und deshalb auch so viel weniger Bromsilber für derartige Schichten erforderlich ist und verwendet wird.

Die guten Negativplatten des Handels tragen hinreichend dicke Schichten, um der wertvollen Eigenschaft eines möglichst großen Belichtungsspielraums, soweit dieser in der Schichtdicke begründet ist, genügen zu können. Es wurde nun versucht, ob eine erheblich über das normale Maß hinaus dick gegossene Schicht (50 Proz. dicker als gewöhnlich), wie nachdem oben ausgeführten anzunehmen war, den Belichtungsspielraum noch weiter vergrößern würde. Dies ist nun bis zu einem gewissen Grade tatsächlich der Fall, aber im günstigen Sinne äußert sich diese Veränderung der Platte gegenüber der normal dick gegossenen nur bei sehr langer Entwicklung, vor allem wohl, weil die Lösung ja auch in der Tiefe verbraucht wird und der Diffusionsweg für die Erneuerung der Lösung länger geworden ist. Bei der daher erforderlichen langen Entwicklungsdauer in stark bromkaliumhaltigem Hydrochinonentwickler bildeten sich bei meinen Versuchen stets starke Gelbschleier aus, die allerdings das Bild kaum ungünstig beeinflußten, weil der Gelbschleier sich nur an den ganz unbelichteten Rändern der Platte ausbildete. Aber der Schichtdicke der Platte sind auch noch andere Grenzen gesetzt, so daß dem Vorteil, den eine sehr dick gegossene Schicht infolge ihres günstigeren Verhaltens bei Überbelichtung bietet, wieder auch Nachteile gegenüberstehen. Auch hier suchen die guten Marken des Handels den durch die Erfahrung erkannten richtigen Mittelweg innezuhalten.

Einen besonders interessanten Fall der photographischen Topographie bietet die Schichtoberflächenentwicklung beim Jodsilber.

Von den „nassen“ Jodsilberkollodiumplatten ist allgemein bekannt (s. S. 512), daß der bei der physikalischen Entwicklung entstehende Silberniederschlag sich zum großen Teil außen auf der Schicht befindet. Vom Verfasser wurde nun beobachtet, daß bei Jodsilbergelatine die Verhältnisse ebenso liegen, daß es sich hier also nicht hauptsächlich um einen Einfluß des Bindemittels handelt, wie man meistens annahm, sondern daß die Eigenart des Jodsilbers die tiefere Ursache der anormalen topographischen Verteilung des entwickelten Bildes sein muß.

Nach dem Fixieren der physikalisch entwickelten Jodsilbergelatineplatten macht man die Beobachtung, daß das feuchte Bild oft zum größten Teile mit dem Finger abreibbar ist. Es besteht aus dem hellen grauweißen Silber, wie es den nassen Kollodiumplatten eigentümlich ist. Nach dem Trocknen nehmen die stark belichteten, auffallend matten Bildteile beim Reiben mit dem Finger Silberglanz an. Auf einer analog behandelten Bromsilberplatte ist von diesen Erscheinungen nichts zu bemerken, sondern man hat ein

mehr oder weniger rein blau gefärbtes Bild, das offenbar gleichmäßig in der Gelatineschicht verteilt ist[1]).

Es ist zu erwähnen, daß der geschilderte eigenartige Silberniederschlag eine Eigentümlichkeit aller Jodsilbergelatineplatten ist, die im (stark sauren) Metol-Silberverstärker entwickelt wurden. Sie wurde an ca. 20 verschiedenen Jodsilbergelatineemulsionen sehr verschiedener Herstellungsart von mir ausnahmslos wiedergefunden, so daß man sie wohl als ein Charakteristikum derartiger Schichten ansehen darf. In der Durchsicht ist das Silber dieser Platten absolut deckend und rein schwarz in allen Skalenteilen, während das mit dem gleichen Metolsilberverstärker entwickelte Bild auf Brom- oder Chlorsilbergelatine stets infolge des adsorbierten blauen Oxydationsproduktes des Metols blau gefärbt ist. Es weist dies schon auf den verhältnismäßig geringen Dispersitätsgrad des auf der Jodsilberplatte niedergeschlagenen Silbers hin: das Silber muß sehr kompakt sein. Eine Behandlung der Platten mit Quecksilberbromidlösung zeigt diesen Unterschied besonders deutlich. Während das physikalisch entwickelte blaue Bild auf Chlorsilbergelatine in weniger als einer Minute völlig ausbleichte, ist das grauweiße Silber auf der Jodsilberplatte sehr lange widerstandsfähig. Man beobachtet auch vielfach, daß es von der Glasseite eher ausbleicht als von der Schichtseite, offenbar weil das in der Tiefe der Schicht verteilte Silber nicht so kompakt ist wie das außen abgelagerte.

Bei einzelnen besonders feinkörnigen Jodsilberemulsionen ist die schichtoberflächliche Ablagerung des Silbers sehr überraschend: man konnte hier fast das ganze Silber im nassen Zustande der Platte abreiben, so zwar, daß die Skalenfelder ganz hell waren gegenüber dem dunkleren leicht verschleierten Grunde. Daß das Silber in den stärker belichteten Bildteilen viel weniger weit nach der Tiefe der Schicht zu sich befindet, als in den nur durch das zerstreute Licht oder leichte chemische Reduktionen bekeimten Plattenteilen, zeigte sich bei vielen Versuchen auch besonders deut-

1) Daß das physikalisch entwickelte Bild in der Schicht einer Bromsilbergelatineplatte gleichmäßig verteilt ist, geht aus einem Querschnittsmikrophotogramm von W. Scheffer (zitiert nach E. Lehmann, Zeitschr. für Reproduktionstechn. 1912, S. 157) hevor. Douglas Fawcett (Brit. Journ. of Phot. XL, 7 (1900), S. 645, zitiert nach Archiv für wissensch. Phot., Bd. II, S. 295) entwickelte Lippmannsche Photochromien physikalisch zu vollen Farben; die Notwendigkeit der Bildung Zenkerscher Lamellen beweist zur Genüge das Vorhandensein der Bildsubstanz durch die ganze Schicht hindurch.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lich auf der Glasseite der Platten. Diese Schichten zeigen nach der Entwicklung von der Glasseite aus ein umgekehrtes Bild, ganz analog demjenigen, das, wie oben geschildert, bei der chemischen Rapidentwicklung einer gewöhnlichen Trockenplatte unter Umständen erhalten wird.

Als Ursache der eigenartigen schichtoberflächlichen Ablagerung des Silbers auf den Jodsilberplatten bleibt nach den Untersuchungen des Verfassers[1]) keine andere übrig als die Eigenart schon des latenten Bildes auf Jodsilber. Aus den in Kap. XII mitgeteilten Reaktionen über die Eigenart des Jodsilberbildes geht deutlich hervor, daß das latente Bild auf Jodsilber sich wesentlich anders verhält als das auf Bromsilber: das latente Bild auf Jodsilber ist viel aktiver als das auf Bromsilber, es besteht zwar aus kleineren, aber zahlreicheren Amikronen. Für das Ergebnis der physikalischen Entwicklung spielt aber die Zahl der ursprünglichen Keime eine viel größere Rolle als die Größe derselben. Es erfolgt also bei den Jodsilberschichten eine außerordentlich viel raschere Verstärkung als bei den Brom- und Chlorsilberschichten, in denen das Silber viel mehr durch das stärker adsorbierende Halogensilber „verdünnt" ist. Bei diesem raschen Anwachsen zahlreicher Teilchen wird sehr viel naszierendes Silber verbraucht. Da nun der Entwickler an den stark belichteten Bildstellen nicht rasch genug durch neue nachdiffundierende Lösung ersetzt werden kann und das zuerst in die Schicht eingedrungene Quantum der Lösung sehr rasch silberarm geworden ist, so können hier in der Tiefe der Schicht keine wesentlichen Mengen von Silber zur Ablagerung kommen. An den schwächer belichteten oder auch unbelichteten Bildstellen ist dagegen Zeit für eine allerdings geringe Silberablagerung nach der ganzen Tiefendimension der Schicht. Hierdurch kommt die erwähnte Umkehrungserscheinung zustande, die nicht nur in ihrem Effekt, sondern auch in ihrem Wesen eine völlige Analogie zu den Vorgängen bei der chemischen Rapidentwicklung gewöhnlicher Bromsilberschichten darstellt. Wertvolle Ergebnisse in bezug auf die topographischen Verhältnisse in den Jodsilberkollodiumschichten hatte auch die Arbeit von E. Lehmann und H. Winzer: „Zur Bildbildung auf der nassen Jodsilberkollodiumplatte", Phot. Ind. 1923, Nr. 47/48.

---

1) Phot. Korr. 1914, S. 402.

Nebenbei bemerkt zeigen auch die Jodsilbergelatineschichten, ähnlich wie die „nassen" Kollodiumplatten, ein außerordentlich gutes photographisches Auflösungsvermögen, was wohl durch das gleichzeitige Zusammentreffen verschiedener günstiger Umstände zu erklären ist. Einerseits waren die von mir für diese Zwecke verwendeten Jodsilberemulsionen gleichmäßig feinkörnig und bei nicht zu langer Entwicklung völlig frei von Schleierkeimen, andererseits führt die außerordentliche Deckkraft des physikalisch entwickelten Jodsilberbildes bei der ungewöhnlichen Steilheit der Gradationsskala zu enormen Kontrasten. Die Reproduktion von Rasterlinien auf solchen Jodsilbergelatineplatten vollzog sich daher so vollkommen, daß die Schärfe und Intensität der Linien bei 50 facher Vergrößerung kaum noch etwas zu wünschen übrig ließ.

Einen besonderen Fall der Beeinflussung des Bildes durch topographisch differenzierte Entwicklung stellt auch die Tiefenentwicklung von farbenempfindlichen Platten dar, die mit einem Gelbfilter in der Schicht versehen sind. Da ein solches Filter um so stärker wirkt, je tiefer das latente Bild sich in der Schicht findet, so kann man durch geeignete Tiefenentwicklung die relative Farbenempfindlichkeit bedeutend erhöhen [1]).

Filterfarbstoffe wie Tartrazin können unter Umständen bei der Desensibilisierung eine Art Schichttiefenentwicklung zur Folge haben, wie O. Mente zuerst beobachtete und was vom Verfasser genauer studiert wurde [2]). Lüppo-Cramer [3]) stellte fest, daß alle Komplikationen durch Filterfarbstoffe bei der Desensibilisierung fortfallen, wenn man das Rapidfiltergelb benutzt.

Unterschiede in der Entwicklung von Halogensilberschichten verschiedener Korngrösse.

Die gewöhnliche chemische Entwicklung liefert bekanntlich stets ein verhältnismäßig grobes Silberkorn. Die Farbe desselben ist bei den im Negativprozeß verwendeten grobkörnigsten Bromsilberschichten, wenn sie nicht durch Entwickleroxydationsprodukte beeinflußt wird (z. B. bei Pyrogallol mit wenig Sulfit) rein grau-

1) Lüppo-Cramer, Phot. Rundschau 1915, S. 225.
2) Phot. Ind. 1921, Nr. 51.
3) Phot. Ind. 1922, Nr. 2.

schwarz, bei den relativ wenig gereiften Bromsilberdiapositivplatten mit einem mehr oder weniger starken Stich ins Braune. Die verschiedenen Varianten der physikalischen Entwicklung, sowie auch die mit Eisenzitrat und anderen schwachen Reduktionsmitteln erzeugen einen sehr feinkörnigen Silberniederschlag, der in der Durchsicht auch verschiedene Farbentöne zeigt. Diese Farbennuancen spielen in der Praxis der Entwicklungspapiere eine große Rolle. Das für direkte Kontaktdrucke und namentlich für Vergrößerungen benutzte Bromsilberpapier wird von den Fabrikanten schon in einem ziemlich weit fortgeschrittenen Reifungsstadium gehalten, ist also schon relativ empfindlich und liefert in den üblichen Entwicklern meist reinschwarze, höchstens etwas ins Braune oder Olive nuancierte Bilder. „Die farbige Entwicklung (durch geeignete Belichtung und besonderen Entwickler) führt bei reinen Bromsilberbildern fast nie zu befriedigenden Resultaten" (Hans Schmidt)[1]. Indessen findet sich auch eine ganze Reihe von Papieren im Handel, die als „Chlorbromsilberpapiere" oder „Gaslichtpapiere" entweder reines Bromsilber in einem weniger fortgeschrittenen Reifungsstadium, oder ein sehr variierendes „Gemisch" von Bromsilber und Chlorsilber, oder endlich auch reines Chlorsilber als lichtempfindliche Substanz enthalten. Derartige Schichten lassen eine außerordentlich große Variierung der Farbe des Silberniederschlages durch bloße Änderung von Belichtung und Hervorrufung zu.

Über die auf Chlorsilber zu erzielenden mannigfachen Töne haben zuerst Eder, sowie Eder und Pizzighelli[2]) Studien angestellt. Weitere Untersuchungen hierüber rühren von L. Hermann Liesegang her, der eine Monographie „Chlorsilber-Schnelldruckpapier"[3]) (auch „Pan-Papier" genannt) herausgab, aus der ein wichtiger Passus hier eingeschaltet werden möge.

Hermann Liesegang schreibt (a. a. O., S. 3):

„Der Ton der Panbilder ist abhängig von Belichtungszeit und Entwicklerkonzentration, durch welche die Feinheit des Silberniederschlages bestimmt wird.[4])

---

1) Hans Schmidt, Photogr. Hilfsbuch für ernste Arbeit, 2. Teil, Berlin 1907, S. 115; Verlag von Gust. Schmidt.

2) Eders „Handbuch" Bd. III, 5. Aufl., 1903, S. 722 u. f.

3) Düsseldorf 1901, Ed. Liesegangs Verlag.

4) Die gelben und roten Töne sind an sich wohl nur in seltenen Fällen erwünscht. Das in diesen Farben entwickelte feinkörnige Silber nimmt aber besonders leicht die Goldtonung an, wodurch die ganze Skala der „Photographietöne" ins-

Das feinkörnigste Silber hat eine gelbe bis rote Färbung. Je grobkörniger der Niederschlag wird, desto mehr geht seine Farbe ins Braun und schließlich ins Grün. Dieses Anwachsen der Silberkörner geht während der Entwicklung vor sich. Das Bild erscheint zuerst gelb und wird dann allmählich braun und grün. Würde man die Entwicklung frühzeitig unterbrechen, so erhielte man ein gelbes Bild, aber ohne Kraft. Um kräftige gelbe und rote Abdrücke zu erzielen, müssen sich die feinsten Silberkörner neben- und aufeinander lagern, ohne miteinander zu gröberem Korn zu verschmelzen. Dies erreicht man durch Verwendung eines äußerst verdünnten Entwicklers. Ein konzentrierter Entwickler dagegen läßt das Korn schnell anwachsen und ist daher zur Erzielung von grünen Tönen nötig."

Die zahlreichen Chlorbromsilberplatten und -Papiere besitzen, wie bereits erwähnt, eine mittlere Empfindlichkeit; sie geben im allgemeinen schwarze bis braune Töne, ohne die Farbenmannigfaltigkeit der reinen Chlorsilberschichten zu zeigen. Der Ton wird nach Braun nuanciert entweder durch Anwendung verdünnter Entwicklerlösungen oder durch Verringerung der Alkalimenge. In dieser Weise wirkte auch das vor etwa zwanzig Jahren als angeblich etwas Besonderes eingeführte Azetonbisulfit lediglich dadurch, daß das normale Alkaliquantum teilweise abgestumpft wurde[1]).

Auch bei reinen Bromsilberdiapositivplatten lassen sich durch bloße starke Verdünnung der Entwicklerlösung rein gelbe und rote Töne erzielen, doch erhält man, ganz wie mit Eisenzitrat und den anderen schwächeren, eigentlich nur für die Hervorrufung von Chlorsilber bestimmten Reduktionsgemischen, immer nur sehr dünne und daher praktisch unbrauchbare Bilder. So bei der Verwendung von Glyzinbrei nach von Hübl in einer Verdünnung 1:200, oder bei einer Verdünnung des Hydrochinonentwicklers normaler Konzentration (Soda als Alkali) auf das 20fache. Mit zunehmender Konzentration wird die Farbe des Silberniederschlages dunkler und die Reflexion des Silbers nimmt ab. Wie starke Verdünnung wirkt auch der Zusatz sehr großer Mengen von Bromkalium, so z. B. 5 g KBr auf 150 ccm Glyzinbrei 1:15. Auch beim Eisenentwickler haben große Mengen von Bromsalz die veränderte Reduktion des Bromsilbers mittlerer Reifung zur Folge, es kann also nicht die Lösungsfähigkeit des Sulfites für Bromsilber hierbei als Erklärung herangezogen werden. Siehe

---

besondere auf den sogen. Diapositivplatten „für warme Töne" erzielt wird. L.-C.

1) Eichengrün auf dem V. Internationalen Kongreß für angewandte Chemie, Bericht Bd. IV, S. 387; siehe auch Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 419.

auch Lüppo-Cramer, „Keimbloßlegung und farbige Entwicklung“, Phot. Korr. 1914, S. 362.

Eben wegen der ganz unzureichenden Deckfähigkeit des durch jene modifizierte Entwicklung entstehenden Silberniederschlages lassen sich auf Schichten von reinem Bromsilber in mittlerem Reifungsgrade keine praktisch verwertbaren Bilder in gelbem oder rotem Tone erzeugen. Es kommen für derartige Bromsilberemulsionen daher nur solche Hervorrufungslösungen in Betracht, die imstande sind, das ganze Korn durchgreifender zu reduzieren. In dieser Beziehung besteht nun ein recht großer und interessanter Unterschied zwischen den für die Herstellung von Diapositiven verwendeten relativ noch recht feinkörnigen Bromsilberemulsionen und den gewöhnlichen Negativschichten.

Es ist aus der photographischen Praxis allgemein bekannt, daß sich eine durch ungeschicktes Übergießen mit der Entwicklerlösung entstandene, im Anfang ungleichmäßige Benetzung in Form von Schlieren oder Luftblasen im weiteren Verlaufe der Entwicklung im allgemeinen nicht mehr ausgleichen läßt. Bei einigen Sorten von Diapositivplatten kann man aber in dieser Beziehung geradezu unglaublich sorglos operieren. Es ist bei derartigen Schichten, wenn sie „richtig“ exponiert sind. nämlich ganz gleichgültig, wie lange man sie über ein bestimmtes Minimum hinaus entwickelt, und deshalb kann man eine ungleichmäßige Benetzung der Schicht mit dem Entwickler, selbst wenn der zuerst benetzte Teil der Platte bereits einen großen Vorsprung vor dem übrigen Teil hat, noch stets wieder durch weitere Entwicklung einholen. Dies heißt nichts weiter, als daß bei den feinkörnigen Schichten der Entwickler eben alles reduziert, was belichtet worden ist, und daß darüber hinaus keine Reduktion mehr stattfindet. Deshalb ist auch die Zusammensetzung des Entwicklers (ob „hart“ oder „weich“ arbeitend) bei derartigen Schichten innerhalb sehr weiter Grenzen ohne jeden Einfluß auf das Bild. Wir haben also bei solchen Emulsionen den eigentlich theoretisch als normal vorauszusetzenden Verlauf der Entwicklung. In dieser Beziehung schreibt von Hübl[1]):

---

1) Von Hübl, Die Entwicklung bei zweifelhaft richtiger Exposition, 3. Aufl., 1907, S. 21, Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

„Bei oberflächlicher Betrachtung scheint der Entwicklungsprozeß, sobald man einmal die Annahme gemacht hat, daß das Bromsilber durch die Belichtung leicht reduzierbar wird, äußerst einfach: die entwickelnde Substanz vereint sich mit den lose gewordenen Bromatomen, und an den belichteten Stellen entsteht daher schwarzes metallisches Silber.

Es scheint somit, als ob das schließliche Resultat ganz unabhängig von der Natur und Beschaffenheit des Entwicklers wäre.

Erfahrungsgemäß ist das aber nicht der Fall, weil der in einer Gelatineplatte sich abspielende Reduktionsprozeß einen viel komplizierteren Verlauf zeigt."

v. Hübl schließt dann an diese Sätze eine Betrachtung über den Vorgang der Diffusion der Entwicklerlösungen innerhalb der Gelatineschicht und führt den Unterschied zwischen der Wirkung der Rapidentwicker und der langsam arbeitenden Lösungen auf die Verschiedenheit von Oberflächen- und Tiefenentwicklung zurück, wie oben S. 371 näher erörtert wurde.

Von weiteren Autoren, die sich über den Vorgang der Entwicklung in ähnlicher Weise wie Liesegang und von Hübl ausgesprochen haben, will ich hier nur noch Hurter und Driffield anführen. Diese Forscher vertreten in einer sehr eingehenden Studie: „Das latente Bild und seine Entwicklung"[1]) die Anschauung, daß die Diffusionsvorgänge in der Gelatineschicht der Trockenplatte allein genügen, um die Unterschiede in der Gradation zu erklären. Hurter und Driffield schließen aus ihren Arbeiten, „daß die Dichtigkeit der latenten Bilder nur eine Funktion der Empfindlichkeit der Platte und der Exposition ist; daß, solange man Entwickler benutzt, welche imstande sind, innerhalb einer angemessenen Zeit das ganze latente Bild zu entwickeln, ohne unexponiertes Bromsilber anzugreifen, die Beziehung zwischen den entstehenden Abstufungen nicht durch das Entwickeln geändert werden kann, und daß endlich die Dichtigkeitsverhältnisse im geraden Teil der charakteristischen Kurven, soweit die Praxis in Frage kommt, unveränderlich sind"[2]). Sie fahren dann weiter fort, wie folgt:

„Wir erkennen jedoch immer deutlicher, daß das Gesetz der konstanten Dichtigkeitsverhältnisse sozusagen das Fundamentalprinzip der Photographie ist, und daß Abweichungen von diesem sich leicht aus der verschiedenen

---

1) Eders Jahrbuch 1899, S. 193—252.

2) Schon Eder (Handbuch, Bd. III, 5. Aufl., 1903, S. 251, Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.) führt auf Grund seiner photometrischen Messungen aus, daß die Ansicht von Hurter und Driffield, die Gradation des entwickelten Bildes sei nur von der Belichtungsskala, nicht von der Entwicklerart abhängig, unhaltbar ist.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft

Beschaffenheit der Gelatine und den diffundierenden und anderen Eigenschaften der zur Verwendung gelangten Chemikalien erklären lassen." — Endlich drückt sich die Auffassung der Forscher besonders deutlich in folgendem Passus aus:

„Die Unterschiede, welche in dem Verhalten verschiedener Platten gegen denselben Entwickler hervortreten, rühren besonders von der Menge und Qualität der bei Herstellung der Platten verwendeten Gelatine her. Diese Unterschiede beschränken sich im allgemeinen auf die Zeit, welche erforderlich ist, um auf einer korrekt exponierten Platte eine bestimmte Entwicklung zu erzielen.

Die Geschwindigkeit der chemischen Veränderung, welche die Entwicklung ausmacht, hängt von der Leichtigkeit ab, mit welcher die Reagenzien des Entwicklers an das Bromsilber der Schicht heran und mit demselben in Berührung kommen können. Wenn die Gelatine der Schicht rasch eine solche Menge der Entwicklerflüssigkeit absorbiert, daß dieselbe ausreicht, um den ganzen erforderlichen Betrag an reduzierender Substanz zu liefern, so wird die Entwicklung schon in verhältnismäßig kurzer Zeit nach Beginn des Absorptionsprozesses beendigt sein. Wenn dagegen die Gelatine nicht imstande ist, von der reduzierenden Substanz eine zur Durchführung der Entwicklung ausreichende Menge zu absorbieren, so tritt ein Diffusionsprozeß ein, der so lange andauert, bis die Reduktion sich vollzogen hat. Aus diesen Darlegungen geht hervor, daß es zum vollständigen Verständnis des Entwicklungsprozesses notwendig ist, die Eigenschaften der Gelatine zu studieren."

Hurter und Driffield schließen dann an die theoretischen Erwägungen eine Reihe von außerordentlich interessanten Versuchen über die Quellung der Gelatine und die Diffusion der verschiedenen in den photographischen Prozessen benutzten Lösungen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß diese Diffusionsvorgänge eine sehr große Rolle bei der Entwicklung spielen. Doch scheinen mir die oben beschriebenen Erscheinungen bei der Entwicklung feinkörniger Schichten im Gegensatz zu den Vorgängen bei der Hervorrufung der gewöhnlichen grobkörnigen Negativschichten doch einen zu beachtenden Hinweis zu geben, daß man den Diffusionsvorgängen nicht eine allzugroße oder gar ausschließliche Rolle bei der Leitung der Entwicklung zusprechen darf. Wie wir sahen, erfüllen die Schichten mit feinem Korn die bei oberflächlicher theoretischer Erwägung eigentlich anzunehmende Forderung, daß der Entwickler nichts weiter zu leisten hat, als alles durch die Belichtung zur Reduktion prädisponierte Bromsilber zu Silber zu reduzieren. Ich habe für diese Versuche hauptsächlich Bromsilberdiapositivplatten benutzt und stellte an mehreren Emulsionen zunächst fest, daß eine normal belichtete Schicht in Metol-Soda stets in $2^1/_2$ bis 3 Minuten ausentwickelt

ist, und daß dann eine weiter fortgesetzte Entwicklung bis selbst zu 15 und 20 Minuten gar nichts mehr an dem Bilde ändert. Weder wird die Deckung, noch die Gradation eine wesentlich andere, noch tritt Schleierbildung ein. Bei sehr langer Entwicklung tritt nur eine Reduktion der unbelichteten Plattenteile zu kolloidem Silber, d. h. Gelbschleier, ein.

Aus der Tatsache, daß die feinkörnigen Emulsionen bei normaler Belichtung einfach „ausentwickelt" werden, ließ sich schon a priori folgern, daß eine verschiedenartige Entwicklung auch nicht von Einfluß auf den Bildcharakter derartiger Schichten sein würde. Die Versuche zeigten, daß es in der Tat bei den benutzten Diapositivplatten ganz gleichgültig ist, ob man sie mit dem weich arbeitenden Metol-Soda-Entwicker, oder mit stark bromkaliumhaltigem Glyzin oder Eisenoxalat hervorruft (5 ccm zehnprozentiger KBr-Lösung auf 150 ccm Glyzinbrei 1:15 oder Eisenoxalat). Obwohl die Hervorrufung in dem Rapidentwickler natürlich erheblich rascher von statten geht, als in den langsam arbeitenden Mischungen, zeigt doch das in wenigen Minuten ausentwickelte Diapositiv keinerlei Unterschied in der Gradation.

Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß die gewöhnlichen hochempfindlichen Negativschichten sich in dieser Beziehung wesentlich anders verhalten und daß die Abstimmung der entwickelnden Lösung von enormem Einfluß auf den Bildcharakter ist. Dies ist aus der alltäglichen photographischen Praxis allgemein bekannt und auch durch die Untersuchungen der Schwärzungskurven durch Eder[1]) und andere Forscher mit völliger Sicherheit festgestellt worden.

Das Verhalten der feinkörnigen Emulsionen ist also ein verschiedenes von dem der Negativschichten. Es beruht wohl darauf, daß bei den feinkörnigen und äußerst homogenen Schichten der durch die Belichtung entstandene Keim mehr oder weniger das ganze Korn zur Reduktion prädisponiert, während bei den Negativschichten unter normalen Umständen stets das Korn nur zu einem gewissen Teil reduziert wird, wie die oben S. 372 wiedergegebenen Befunde zeigen. Man vergleiche auch die S. 34 zitierte Äußerung von C. E. K. Mees über die Entwicklung feinkörniger und großkörniger Schichten.

---

1) Eders Handbuch, Bd. III, 5. Aufl., 1903, S. 252 u. f. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Entwicklungs-Paradoxien.

Es gilt im allgemeinen als selbstverständlich, daß ein Entwickler um so rascher wirkt und um so mehr leistet, je konzentrierter er ist. In der Tat ist dies auch das normale Verhältnis, doch können besondere Umstände die Sache vollständig umkehren.

Gelegentlich meiner Versuche über die praktische Brauchbarkeit der Empfindlichkeitsverringerung von Bromsilberplatten durch Bäder von Amidol[1]) wurde beobachtet, daß eine sehr verdünnte Lösung von Amidol (reines salzsaures Diamidophenol ohne jeden Zusatz in 0,05proz. Lösung) sehr viel rascher entwickelt als eine zehnfach stärkere Lösung und daß bei weiterer Konzentration auf 1 oder gar 2 Prozent der Unterschied noch eklatanter wird. Schon nach einer Entwicklungsdauer von nur einer Minute ist in der 0,05 proz. Lösung ein deutliches Bild hervorgerufen, das innerhalb 5 Minuten zu beträchtlicher Deckung steigt. In der 1proz. Lösung beginnen dann erst die stärkstbelichteten Bildteile hervorzutreten, und zwar auf der Rückseite der Schicht, während die verdünnte Lösung das Bild ziemlich normal von der Schichtseite aus hervorruft. Die „Schichttiefenentwicklung" des Amidols wurde a. a. O. von mir so gedeutet, daß das salzsaure Diamidophenol infolge der adsorbierenden Wirkung der Gelatine eine Spaltung in HCl und Amidolbase erfährt. Die Gelatine adsorbiert die Salzsäure und es entsteht daher nach der Tiefe der Gelatineschicht zu eine weniger saure und daher stärker reduzierende Lösung, während an der Schichtoberfläche die Lösung viel stärker sauer bleibt. Die Reduktion macht sich daher zunächst nur in der Tiefe der Schicht geltend.

In verwandter Weise wird man auch die beschriebene Paradoxie deuten müssen, daß eine verdünntere Amidollösung außerordentlich viel rapider wirkt als eine konzentriertere: in verdünnteren Lösungen ist das salzsaure Salz stärker hydrolytisch gespalten als in der konzentrierteren. Im vorliegenden Falle spielt aber auch die Gelatine keine große Rolle mehr bei dem Prozeß, denn es zeigte sich, daß auch Kollodiumplatten, deren Schicht keine Säure adsorbiert[2]), doch in ähnlicher Weise rascher durch die verdünnten Lösungen des Amidols hervorgerufen werden als durch die konzentrierteren.

---

1) Phot. Ind. 1912, S. 1446; dieses Buch S. 511 u. 679.

2) Phot. Korr. 1913, S. 281.

Ganz ähnlich wie das Amidol verhalten sich die salzsauren Salze von Triamidobenzol, Triamidotoluol und Diamidoresorzin. Triamidophenol verhält sich besonders interessant. Die Hervorrufung in der verdünnten Lösung erfolgt sehr rasch: schon nach 2 Minuten war ein ziemlich kräftiges Bild auf der Schichtseite, während in der 1proz. Lösung eine ausgesprochene Schichttiefenentwicklung (Gelatineplatte) stattfand. Das Bild in der verdünnten Lösung macht den Eindruck einer Überexposition, während das in der konzentrierten deutlich unterexponiert erschien, weil, wie früher beschrieben, die eigentliche Schichttiefenentwicklung gleichzeitig sich der Kornoberflächenentwicklung nähert und daher auch längere Belichtungszeit voraussetzt.

Selbst bei den wäßrigen Lösungen von Metol läßt sich die beschriebene Entwicklungsparadoxie beobachten, nur erfolgt die Entwicklung sehr langsam. Nach 15 Minuten langer Entwicklung wurde in einer 0,05proz. Lösung ein leidlich kräftiges Bild erhalten, während in der einprozentigen Lösung nach gleicher Zeitdauer noch keine Spur erschienen war.

Das Entwicklungsvermögen außerordentlich stark verdünnter Amidollösungen ist besonders überraschend. Selbst Lösungen 1:200 000 entwickelten innerhalb 10 Minuten auf Diapositivplatten noch ein ziemlich kräftiges Bild. Vergleicht man die Wirkung einer Lösung 1:10 000 mit der einer zehnfach konzentrierteren, so sind beide Bilder im Endeffekt ziemlich gleich; das in der stärkeren Lösung hervorgerufene Bild sitzt aber unverkennbar schon etwas mehr an der Glasseite als bei der andern, es zeigen sich also sogar noch bei derartig starken Verdünnungen Andeutungen der Schichttiefenentwicklung.

Während unter normalen Konzentrationsverhältnissen bekanntlich das Entwicklungsvermögen des Amidols durch Sulfitzusatz erst eigentlich ausgelöst wird, wirkt der Zusatz von Sulfit, ja auch der von Sulfit und Alkalikarbonat zusammen, in den abnorm stark verdünnten Lösungen paradoxerweise gegen das Entwicklungsvermögen. Während bei einem Parallelversuch die Lösung 1:100 000 noch ein leidlich gedecktes Bild innerhalb 5 Minuten hervorrief, erschienen in der gleichzeitig 1% Na_2SO_3 enthaltenden Lösung überhaupt keine Bildspuren, auch leistete die Lösung 1:100 000 beträchtlich mehr als eine 1:20 000, der noch das Sulfit zugegeben war. Auch bei Triamidobenzol und Triamidotoluol zeigten sich ähnliche Erscheinungen. Bei diesen letztgenannten Substanzen

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wurde auch beobachtet, daß sie in zusatzfreier Lösung kräftig entwickeln, bei Gegenwart von KBr aber das Lichtbild zerstören. Recht paradox erscheint auch folgendes.

Versetzt man eine Amidollösung 1:100 mit 1% KBr und verdünnt einen Teil dieser Lösung auf das 100fache, so entwickelt die verdünnte Lösung ein latentes Bild innerhalb weniger Minuten, während in der konzentrierten überhaupt kein Bild auftritt, sondern bei nachfolgender normaler Entwicklung in Metolhydrochinon fast vollständig zerstört erscheint gegenüber dem nur verhältnismäßig wenig abgeschwächten in der andern. In der abschwächenden Wirkung ist also die konzentriertere, in der entwickelnden die verdünnte Lösung überlegen! Ähnlich verhielten sich Triamidobenzol und selbst Metol, wenn auch nicht in so auffallendem Grade wie das Amidol[1]).

Eine Andeutung der beschriebenen Entwicklungsparadoxie liefert auch Eisenvitriollösung. 1 prozentige Eisenvitriollösung entwickelt reichlich belichtete Bromsilberdiapositivplatten rascher und kräftiger als eine 30 prozentige!

Strukturbildung auf Negativen durch Entwickler-Oxydationsprodukte.

In der photographischen Praxis kommen zuweilen störende Erscheinungen vor, die oft gerade der erfahrene und tüchtige Fachmann gar nicht kennt, weil sie eben bei vorschriftsmäßigem Arbeiten nicht auftreten. Zeigt sich eine solche Erscheinung dennoch einmal im Betriebe, so ist man um so leichter zu der Annahme geneigt, daß ein Fehler von seiten des Fabrikanten vorliege.

Eine derartige fehlerhafte Erscheinung sind gewisse Strukturen auf Negativen, die meistens die Form von mehr oder weniger regelmäßigen Waben, manchmal auch von strauch- oder federartigen Gebilden haben, wie sie die beigegebenen Abbildungen auf S. 416 aufweisen, die der gleichen Entstehungsursache zuzuschreiben sind.

Nun ist allerdings ziemlich allgemein bekannt, daß solche Negativstrukturen mit Sicherheit vermieden werden, wenn die Entwicklungsschale in der üblichen Weise ab und zu bewegt wird, daß jedenfalls eine für das Auftreten der Gebilde notwendige Bedingung

1) Vgl. auch Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1923, Nr. 51/52: „Zur Keimisolierung durch Entwicklersubstanzen“.

darin besteht, daß die Platte im Entwickler ganz ruhig liegt. Diese Bedingung ist aber keine zureichende Ursache für das Auftreten der gekennzeichneten Strukturen, denn man kann unter mannigfachen Umständen sehr wohl ein Negativ in der flach liegenden Schale ohne jede Bewegung sich zu Ende entwickeln lassen, ohne daß die geringste Unregelmäßigkeit auftritt. Wäre dies nicht der Fall, so hätte wohl auch nicht R. Walter[1]) die sogen. Planliegeentwicklung vorschlagen können, die u. a. auch von Neuhauss[2]) und E. W. Büchner[3]) günstig beurteilt wurde. Es ist daher nicht nur für unser Kausalitätsbedürfnis, sondern auch für die Praxis von Bedeutung, die näheren Umstände kennen zu lernen, unter denen jene Strukturen auftreten, die wegen ihrer oft absonderlichen Formen sogar schon als „Od-Ausstrahlungen" und ähnliche Dinge aus der vierten Dimension gedeutet worden sind[4]).

1) Phot. Rundsch. 1906, S. 247.

2) Phot. Rundsch. 1906, S. 249 u. 268.

3) Phot. Rundsch. 1906, S. 276.

4) Es sei hier auch an die „transzendentale Photographie" des Herrn Kommandanten Darget erinnert, über die Eders Jahrbuch f. 1913, S. 343, wie folgt berichtet.

„Die V-Strahlen oder Lebensstrahlen" des Majors Darget. Major Darget hielt in Wien am 11. und 12. Januar 1913 im Wissenschaftlichen Klub und im Ingenieur- und Architektenverein Vorträge über die von ihm entdeckten Strahlen, die der menschliche Organismus projiziert und die er „rayons vitaux", „Lebens-" oder „V-Strahlen" nennt. Die Sache war wissenschaftlich schlecht begründet. Eder gibt in der „Phot. Korresp." 1913, S. 77 eine Beschreibung und Kritik der Dargetschen Versuche und erwähnt auch der älteren Arbeiten von Reichenbach, Tormin, Luyss usw. Es ist bemerkenswert, daß ein Preis von 50 000 Frank von der Société de photographie transcendentale für jenen ausgesetzt worden ist, der in einwandfreier Weise die transzendentale Photographie erklären und ihre Grundlagen experimentell festhalten wird. Dieser Preis konnte bisher nicht zur Auszahlung gelangen, weil eben augenscheinlich weder die Experimente noch die geführten Beweise hinreichen, um die transzendentale Photographie wissenschaftlich zu begründen."

Dargets Erfolge sind anscheinend nicht auf die oben besprochenen Entwicklerstrukturen zurückzuführen, sondern dieser Forscher benutzt, zweifellos in gutem Glauben, die höheren Temperaturen warmer Hände und überhitzter Gehirne, um seine Gedankenbilder auf der Platte hervorzuzaubern. Eine eingehende Schilderung hierüber findet sich Phot. Korr. 1913, S. 77. Eine historisch und sachlich interessante Studie auf dem Gebiete der Reichenbachschen Emanationen und ihre vermeintliche photographische Wirkung veröffentlichte später Eder, Phot. Korr. 1914, S. 397. Wie man in Wirklichkeit Geister photographiert, zeigte Dr. Hans Schneikert, Phot. Korr. 1915, S. 327. Eine lustige Geschichte über Geisterphotographie und ähnliches schrieb auch E. Jacobson, Phot. Rundschau 1898, S. 239.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Der erste und meines Wissens der einzige, der in der Literatur sich mit jenen Wabenstrukturen eingehender befaßt hat, ist R. Ed. Liesegang[1]). Dieser vielseitige Forscher erkannte bereits die Verwandtschaft jener Gebilde mit den Waben, wie sie beim Eintrocknen einer nicht zu dünn gegossenen, besonders öl- oder harzhaltigen Schicht von Kollodium, eines Gemisches von Gelatine mit löslicher Stärke usw. entstehen. Für das Zustandekommen der Strukturen auf Negativen hielt Liesegang die Anwesenheit von Alkohol im Entwickler für erforderlich, und er äußert sich über die Erscheinung a. a. O. folgendermaßen:

„Bei meinen Entwicklungsversuchen hatte ich eine Vorratslösung von Pyrogallol in Alkohol (mit etwas Weinsäure) hergestellt. Vor dem Gebrauch wurde diese mit der Soda- und Sulfitlösung gemischt. Richtig belichtete Platten entwickelten darin vollkommen normal. Bei unterbelichteten Platten, welche besonders lange im Entwickler bleiben mußten, zeigte sich eine merkwürdige Struktur auf der Bildschicht, wenn der Entwickler nicht bewegt worden war: das ganze Bild war mit einer ziemlich regelmäßigen Wabenstruktur bedeckt. Diese Zeichnung wurde von weißen Linien von $^1/_2$ mm Breite geliefert: die belichtete Bromsilbergelatine war dort vom Entwickler nicht reduziert worden. Der normalentwickelte Inhalt der Waben hatte einen Durchmesser von $1^1/_2$ bis 3 mm; die Wände waren, wie gesagt, etwa $^1/_2$ mm breit. — Wenn man eine solche Platte nach dem Entwickeln mit Wasser abspült, sieht man deutlich ein schlieriges Ablaufen des Wassers: der Alkohol stößt das Wasser ab. Eine solche Abstoßung ist auch die Ursache für das Ausbleiben oder die Verzögerung der Entwicklung. Aber weshalb erstreckt sie sich nur auf diese Linien und nicht auf die ganze Schicht? Dies läßt sich nur durch die Annahme erklären, daß der Alkohol sich während der Entwicklung über den hellbleibenden Stellen angesammelt und diese vor der Einwirkung der eigentlichen Entwicklungssubstanzen geschützt habe. Die Flüssigkeit soll also über der Platte in der Ruhe eine wabenartige Struktur annehmen:

Eine gute Literaturzusammenstellung über chemische und andere Reaktionen, die Strahlungen vorgetäuscht haben, findet sich bei C. Dombrowsky: „Über die Einwirkung der verschiedenen Stoffe, insbesondere des Wasserstoffsuperoxyds auf die photographische Platte." Inaug.-Diss. Dresden 1908.

1) Phot. Korr. 1898, S. 7; Phot. Physik, Düsseldorf 1899, S. 65.

die Wände bestanden aus Alkohol, der Inhalt der Waben aus der wässerigen Salzlösung. Man darf nun nicht gleich schließen, daß die merkwürdige Struktur einer Flüssigkeit, die sich auf der entwickelnden Platte selbst abzeichnet, sich auch durch die ganze Masse der Flüssigkeit erstreckt. Vielleicht tritt diese räumliche Scheidung von Alkohol und Salzlösung nur an der Oberfläche der hineingelegten Platten ein, indem wohl die wässerige Lösung, aber nicht der Alkohol in die Gelatineschicht hineindiffundiert... Jedenfalls muß man in der Praxis darauf achten, daß ein alkoholhaltiger Entwickler immer gut in Bewegung gehalten wird. Namentlich für die Standentwicklung ist er untauglich."

Die Analogie dieser Erscheinung mit der Wabenbildung bei Kollodium- und Mattlackschichten, sowie auch bei Zusatz von allzuviel Alkohol in der Fabrikation von Bromsilbergelatine ist demnach in einer Entmischung der vorher gleichmäßig gelösten Bestandteile zu suchen, einem Vorgange, wie er nach den Untersuchungen von Bütschli[1]), Quincke und anderen Forschern bei mancherlei kolloiden Gebilden beobachtet wird.

Nun hat Liesegang[2]) später in einer Arbeit: „Geschichtete Strukturen" schon bemerkt, daß zur Ausbildung jener Strukturen auf Trockenplatten der Alkohol gar nicht erforderlich sei. In der Tat wird heute wohl nur noch in seltenen Fällen einem Entwickler Alkohol zugesetzt und man kann das verhältnismäßig häufige Auftreten der in den beigegebenen Bildern reproduzierten Strukturen daher nicht allgemein auf die von Liesegang ursprünglich angegebene Anwendung jenes Zusatzes zurückführen.

Eine Beobachtung in anderem Zusammenhange führte mich auf eine stichhaltige Erklärung jener Wabenstrukturen im Negativprozeß, wie diese unter Bedingungen auftreten, die tatsächlich in der Praxis vorkommen.

Lumière und Seyewetz[3]) haben beschrieben, daß sich eine Mischung von Chinon und Bromkalium (5 g Chinon, 25 g KBr, 1 l Wasser) zur Verstärkung und Tonung von Silberbildern verwenden läßt. Wie ich schon 1902 angegeben habe[4]), wird bei der Behand-

1) Vgl. Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1908, S. 28.

2) Zeitschr. f. anorgan. Chemie, Bd 48, S. 364.

3) Phot. Wochenbl. 1910, Nr. 47; Phot. Mitt. 1911, S. 132.

4) Phot. Korr. 1902, S. 24.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

lung mit einem solchen Gemisch das Silber zum Teil in Bromsilber übergeführt. Wenn man nun bei diesem Verstärkungsprozeß die Schale unbewegt stehen läßt, so beobachtet man sehr deutlich, daß oberhalb der Bildstellen sich eine außerordentlich feine Suspension in ganz ähnlicher wabenförmiger Anordnung abscheidet, wie bei unseren Negativstrukturen. Bewegt man die Schale, so verteilt sich der unlösliche, anscheinend kolloide Körper gleichmäßig in der Flüssigkeit, die dadurch dauernd getrübt wird. Nun kann man die bromierende Wirkung der Mischung von Chinon und Bromid auf das Negativsilber bis zu einem gewissen Grade als die Umkehrung des Prozesses auffassen, der sich abspielt, wenn Bromsilber durch Hydrochinon reduziert wird. Es legt dies den Gedanken nahe, daß, ebenso wie bei der Bromierung des Negativsilbers mit Chinon + KBr sich ein Zwischenprodukt zwischen Chinon und Hydrochinon bildet, das, wie zahlreiche kolloide Körper, die Neigung hat, sich in wabigen Strukturen abzuscheiden, dies auch bei der Oxydation des Hydrochinons zu Chinonderivaten, also bei der Entwicklung von Bromsilberplatten mit Hydrochinon, der Fall sein könnte. Dieser chemisch noch nicht genügend definierte Körper[1]) scheint ein wieder leicht chemisch zersetzliches Kolloid und als solches die Ursache der Strukturbildung auf Negativen bei der Entwicklung mit Hydrochinon zu sein. Bei der Hervorrufung mit andern Entwicklungssubstanzen werden offenbar ähnliche Produkte gebildet, die, zumal bei Pyrogallol[2]), auch recht kompliziert und nur ungenügend chemisch definiert sind.

Meine Überlegungen bestätigten sich nun insofern vollständig, als auch bei der Oxydation besonders von Hydrochinon und Pyrogallol durch den Sauerstoff der Luft, d. h. ohne jegliche Anwendung einer Trockenplatte oder auch nur einer Gelatineschicht, vorübergehend die prächtigsten Wabenstrukturen erhalten wurden[3]), so z. B. beim Ausgießen einer Lösung von 5 g Hydrochinon oder Pyrogallol und 5 g Pottasche in 250 Wasser in eine flache Schale. Diese Lösungen werden durch den Luftsauerstoff in wenigen

1) Auch die in den sulfithaltigen Lösungen entstehenden Oxydationsprodukte des Hydrochinons sind chemisch noch nicht endgültig erforscht. Vgl. Bogisch, Phot. Korr. 1900, S. 93 und 273; Andresen, ebenda, S. 187 u. 450. — S. auch neuere Angaben hierüber bei E. Fuchs, Phot. Ind. 1924, Nr. 3/4 u. 5/6.

2) Liesegang, Phot. Korr. 1898, S. 343.

3) Ein kurzer Hinweis auf diese Bildungen findet sich schon in der zitierten Arbeit von Liesegang, „Geschichtete Strukturen".

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Minuten zu dunkelbraunen Produkten oxydiert, die sich in ganz ähnlichen Strukturen wie den beschriebenen in der als Ganzes zunächst viel helleren Lösung ausscheiden.

Ein mehr oder weniger starker Sulfitgehalt verhindert allerdings (außer bei Pyrogallol) das Zustandekommen dieser direkt sichtbaren Oxydationsprodukte, doch bilden sie sich leicht wieder, wenn man der sulfithaltigen Entwicklerlösung Chinon zusetzt. Die photographische Platte ist nun allerdings auch hier ein sehr viel feineres Reagens auf die Entstehung jener Wabengebilde in der entwickelnden Lösung als die direkt sichtbare Färbung, und so erhält man denn die Strukturen auf Trockenplatten auch in solchen Lösungen, die für sich, wenigstens äußerlich, ganz klar bleiben. Am leichtesten führen mäßig verdünnte Entwicklerlösungen zur Ausbildung der Wabenstrukturen, woher sich wohl auch die vielfach bekannte Erfahrung schreibt, daß man besonders die Standentwicklung nicht in horizontaler Lage der Platte vornehmen soll, eben weil sie unter Umständen leicht jene unangenehmen Gebilde erzeugt, die aber ausbleiben, wenn infolge der Senkrechtstellung der Platte die Entwickleroxydationsprodukte Gelegenheit haben, sich zu senken, also von der Schicht zu entfernen[1]).

Abb. 73, Duplikatnegativ auf dem Wege über das Diapositiv, wurde auf folgende Weise erhalten: die Platte wurde kurz diffus belichtet und dann in einem verhältnismäßig wenig Sulfit enthaltenden Hydrochinon-Entwickler bei völligem Ausschluß auch von rotem Lichte und in vollkommen ruhig und horizontal stehender Schale eine halbe Stunde lang entwickelt. Die Zusammensetzung der Lösung war die folgende: 5 g Hydrochinon, 5 g wasserfreies Sulfit, 5 g Pottasche, 250 Wasser. Von dieser Vorratslösung wurde jeweils ein Teil mit 4 Teilen Wasser verdünnt. Die Röntgenaufnahme in Abb. 74 wurde von einem Röntgenologen (in bezug auf die Wabenstruktur „unfreiwillig") hergestellt; es ließen sich zwar nicht mehr nachträglich die Umstände ermitteln, unter denen die hier so be-

1) Über die in diesem Falle bei unbewegter Platte entstehende Diffusionserscheinung schrieb ich Phot. Rundsch. 1909, Heft 5; Lüppo-Cramer, Die Röntgenographie, Halle 1909, S. 102. Eingehender studiert wurden diese Ungleichmäßigkeiten bei der Standentwicklung von H. Seemann, Z. wiss. Phot. Bd. 13, S. 333 (1914). Vgl. auch die Untersuchungen von G. Eberhard über den „Nachbareffekt", Phot. Korr., Festnummer 1922, S. 15. Über den „Eberhard-Effekt" finden sich auch mehrere Angaben bei F. E. Roß, „The Physics of the Developed Image", Rochester N. Y. 1924.

sonders schön regelmäßigen Waben entstanden, doch ist die Ursache offenbar dieselbe wie bei dem von mir absichtlich mit den Strukturen versehenen andern Negativ, dessen strauchartige Struktur offenbar von Luftströmungen und Erschütterungen beeinflußt wurde. Auch das Quantum der Entwicklerlösung ist nicht ohne Bedeutung für das Zustandekommen der Waben: Je dünner die Schicht, die die Platte bedeckt, desto besser bilden sich die Strukturen aus. Dies erklärt sich nicht allein durch die geringeren Diffusionsstörungen in der dünnen Schicht, sondern

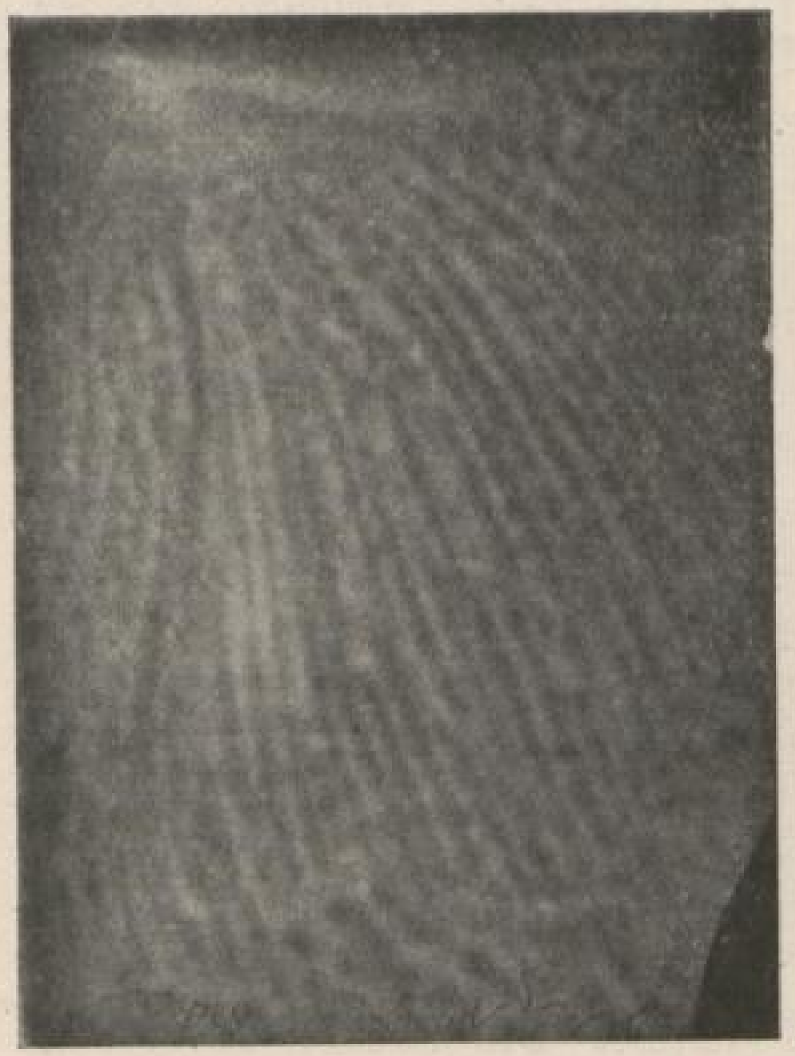


Abb. 73. Strukturbildung auf einer diffus belichteten Platte.

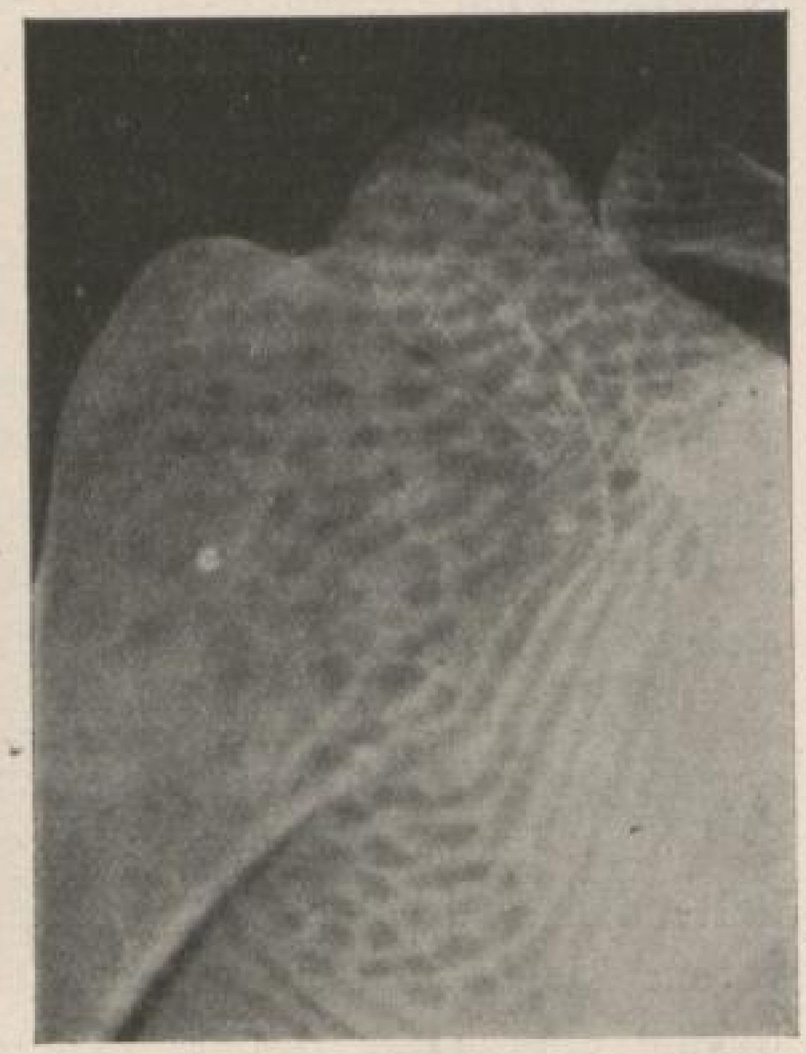


Abb 74. Strukturbildung auf einem Röntgenogramm.

auch chemisch dadurch, daß in einer großen Entwicklermenge dem gebildeten kolloiden Oxydationsprodukte eine größere Menge an unveränderter Entwicklersubstanz und besonders an Sulfit gegenübersteht. Gerade das Sulfit wirkt aber, wie es die gegebene Erklärung voraussetzt, gegen die Ausbildung der Strukturen, weil es die Oxydationsprodukte wieder reduziert. Erhöht man in dem angegebenen Hydrochinon-Entwickler die Sulfitmenge auf das Fünffache, so tritt in der Hervorrufungsdauer von einer halben Stunde noch keinerlei Strukturbild auf. Pyrogallol, das auch in Gegenwart von Sulfit sich viel stärker oxydiert, ließ unter gleichen Umstän-

den, d. h. bei Gegenwart von viel Sulfit die Erscheinung noch recht stark zustandekommen. Hingegen wurde bei Brenzkatechin wie Glyzin, die ohne jedes Sulfit deutliche Waben lieferten, bei der nur geringen Sulfitmenge, wie sie für das Hydrochinon zuerst angegeben wurde, die Erscheinung verhindert. Bei Metol erhielt ich unter den beschriebenen Bedingungen überhaupt keine Strukturen; sehr stark traten sie aber zutage, wenn der Entwickler durch längeres Stehen an der Luft in flacher Schale ziemlich stark oxydiert war.

Es ergibt sich aus den mitgeteilten Feststellungen in ihrer Gesamtheit, daß auch bei ruhiger Lage der Platte die Wabenstrukturen eigentlich nur dann zustande kommen, wenn verhältnismäßig leicht oxydierbare Entwicklungssubstanzen, wie besonders Pyrogallol, bei Gegenwart von relativ wenig Sulfit verwendet werden oder wenn die Hervorrufungslösung durch häufigeren Gebrauch oder langes Stehen an der Luft schon stark oxydiert ist.

Die Störung durch die Strukturen ist also immerhin leicht zu vermeiden.

In theoretischer Beziehung läßt das Zustandekommen der Wabengebilde bei der Entwicklung zunächst noch die Frage offen, in welcher Weise sich die in der Entwicklungsflüssigkeit an der Oberfläche der Platte entstehenden Strukturen auf die Schicht übertragen und durch diese dauernd registriert werden. Hier ist an die Erklärung Liesegangs zu erinnern, daß bei seinem alkoholhaltigen Entwickler die räumliche Anordnung in Waben auf eine Entmischung der Bestandteile zurückzuführen ist, daß der Alkohol sich in den Wänden der Waben anordnet und dort die Diffusion der Entwicklerbestandteile in die Gelatine hinein verhindert oder wenigstens stark erschwert. Die Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen sind nun, wie auch zuerst Liesegang beschrieb[1], außerordentlich starke Gerbungsmittel und die für die Alkoholwirkung gegebene Erklärung läßt sich vielleicht auf die der Entwickleroxydationsprodukte übertragen.

Wahrscheinlich spielt aber die von E. Fuchs genauer studierte Luftschleierbildung der Entwickleroxydationsprodukte (siehe S. 338 eine Hauptrolle bei dem Zustandekommen jener Strukturen, die in diesem Falle durch Desensibilisatoren verhindert werden müßten[2]).

---

1) Phot. Archiv 1895, S. 117.

2) Lüppo-Cramer, Die Photographie, Stäfa-Zürich 1924, Nr. 10.

Was endlich die nähere Begründung der Entstehung von kolloiden wie kristallinischen Niederschlägen in geordneten Strukturen anlangt, so sei in dieser Beziehung auf die grundlegenden Arbeiten von R. Ed. Liesegang[1]), sowie auf die interessante Abhandlung von H. Bechhold[2]): „Strukturbildung in Gallerten" verwiesen.

Zur Watkins'schen Faktorenentwicklung.

Die zwischen dem ersten Erscheinen von Bildspuren (Hervortreten der Lichter) und der Beendigung der Entwicklung (Erscheinen der Schattenpartien) liegende Zeit variiert bekanntlich bei verschiedenen Entwicklern und verschiedenen Plattensorten. A. Watkins[3]) versuchte für die einzelnen Fälle diese Zeit festzulegen und ermittelte den „Multiplikationsfaktor" oder wie man später sagte, den Watkins'schen Faktor, mit dem man die Zeitdauer des Erscheinens der ersten Bildspuren multiplizieren muß, um zu finden, wie lange man überhaupt entwickeln soll. Lüppo-Cramer gab in Phot. Rundschau 1921, S. 81 hierzu folgende Ausführungen:

„In einem interessanten Artikel in Nr. 4 dieser Zeitschrift wurde über die Watkins'sche Faktorenentwicklung berichtet und die Bedenken gegen die allgemeine Verwendbarkeit dieser Methode ausgesprochen. Das Thema war von jeher in englischen Fachblättern sehr beliebt. Der Wert des einigermaßen wissenschaftlich aussehenden Verfahrens ist mir indessen stets sehr zweifelhaft erschienen und ich wäre dankbar, wenn sich aus dem Leserkreise der „Rundschau" einmal ein erfahrener Watkins-Praktiker dazu äußern würde, was er unter dem Auftreten der ersten Bildspuren eigentlich versteht. Von diesem Begriffe hängt ja das ganze Verfahren der „Faktorenentwicklung" ab und die ziemlich komplizierten Rechnungen, die man an Hand großer Tabellen und unter Benutzung von Thermometer und mathematischen Diagrammen anstellen soll, sind (wie übrigens so viele Mathematik!) eine bloße Spielerei, wenn man sich nicht klar darüber ist, was man unter dem ersten Erscheinen des Bildes versteht. Dies scheint neuerdings auch in England zu dämmern und daher die vielen Artikel über das Thema „Factorial-Development".

1) Kolloid-Zeitschr., Bd. I bis VIII; R. Ed. Liesegang, Beiträge zu einer Kolloidchemie des Lebens, Dresden 1909.

2) Zeitschr. f. physikal. Chem., Bd. LII (2) (1905), S. 185.

3) Eders Jahrb. 1895, S. 397: 1900, S. 588.

Bei Landschaftsaufnahmen ist in den meisten Fällen der Himmel der am stärksten beleuchtete Teil des Bildes und die ersten Bildspuren, von deren Auftreten im Negativ an der Entwicklungsfaktor gerechnet werden soll, hängen also in diesem Falle von dem Himmel ab. Ist aber nicht bei manchen Landschaftsaufnahmen der Himmel nebensächlich? Und kann nicht manchmal der Himmel ganz überexponiert sein, während doch diejenigen Teile des Negativs, die im Bilde die Hauptsache werden sollen, noch kurz exponiert sein können?

Oder man nehme eine Atelieraufnahme. Etwa ein männliches Portrait, in dem die höchsten Lichter nur von dem üblichen weißen Kragen, Hemdausschnitt usw. gebildet sind, während im übrigen ein Mittelton vorherrscht. Da soll nun die Entwicklungsdauer sich ganz nach dem Kragen richten? Und wenn die betr. Person bei sonst gleicher Beleuchtung keinen weißen Kragen trägt, da soll man einen ganz anderen Entwicklungsfaktor annehmen, um zu einer richtigen Entwicklungsdauer nach System Watkins zu gelangen? Mir scheint das nach meinen praktischen Erfahrungen ebenso unsinnig zu sein wie auf Grund dieser einfachen Überlegungen. Auch meine ich, daß derjenige, der zu kurzsichtig ist, um das Negativ in der Durchsicht nach seiner Deckung beurteilen zu können, auch das Auftreten der „ersten Bildspuren“ nicht richtiger abschätzen wird. Und was geschieht erst bei Aufnahmen, in denen überhaupt keine hohen Lichter vorhanden sind?

Bei der Lektüre einiger Abhandlungen über den „Faktor“ hat man den Eindruck, als ob Kurzsichtigkeit oder zu dunkle Beleuchtung des Entwicklungsraumes überhaupt nicht die Ursache der sonderbaren Begeisterung für die Faktorenentwicklung sein könnte. Wurden doch vor einiger Zeit seitenlange Abhandlungen darüber veröffentlicht, wie man Positivpapiere à la Watkins entwickeln könnte! Wozu dieser Umstand? Kann man denn bei Positivpapieren nicht ganz genau sehen, wie lange man entwickeln muß? Eine Aussprache hierüber wäre sehr erwünscht.“

Die vom Verfasser angeregte Diskussion kam leider, wie meist in solchen Fällen, nicht zustande, doch hat später A. Hübl[1]) hervorgehoben, daß die Watkins'sche Methode der Entwicklungskontrolle durch die moderne Hellichtentwicklung nach Lüppo-Cramer überflüssig geworden sei.

1) Phot. Rundschau 1925, S. 464.

ZEHNTES KAPITEL.

DIE ROLLE DER PHOTOGRAPHISCHEN SCHUTZKOLLOIDE.

Über die Rolle der Gelatine in den photographischen Schichten.

Die Frage: „Welche Rolle spielt die Gelatine in den photographischen Schichten?“ stellt eine Reihe von interessanten Problemen, die zum Teil noch ihrer Klärung harren.

Die ersten photographischen Platten Daguerres hatten noch keinerlei „Bindemittel“ oder Schutzkolloid für das Halogensilber. Sie wurden bekanntlich in der Weise hergestellt, daß eine versilberte Kupferplatte den Dämpfen von Jod oder von Jod und Brom ausgesetzt wurde. Das so gebildete Halogensilber wurde nach der Belichtung den Dämpfen von Quecksilber ausgesetzt, wobei sich der Hg-Dampf nur an den belichteten Stellen niederschlug. In dem Bestreben, die wegen ihrer Undurchsichtigkeit nicht kopierfähige Daguerreotypplatte durch Glasnegative zu ersetzen, wurde von Le Gray[1]) 1851 das Kollodiumverfahren erfunden. Es besteht darin, daß ein jodsalzhaltiges Kollodium auf eine Glasplatte gegossen und diese nach dem Erstarren des Kollodiums zur Gallerte in Silbernitratlösung gebadet und in noch nassem Zustande exponiert wird. Dieses sogenannte „nasse Verfahren“ wird noch heute in großem Maßstabe in Reproduktionsanstalten ausgeführt, da es trotz seiner geringen Empfindlichkeit gegenüber den modernen Bromsilbergelatinetrockenplatten verschiedene technische Vorteile besitzt. Derartige Kollodiumschichten kann man indessen nach dem Trocknen nicht mehr verwenden, weil die Schicht undurchlässig für die zum Entwickeln erforderlichen wässerigen Lösungen ist. Zur Beseitigung dieses einer weiteren Ausbreitung der Photographie hinderlichen Umstandes wurden in den fünfziger Jahren zahlreiche Varianten von „Kollodium-Trockenverfahren“ ausgearbeitet. Man übergoß die aus dem Silbernitratbade kommende Kollodiumschicht

1) J. M. Eder, Geschichte der Photographie, Halle 1905, S. 262.

mit Lösungen von Substanzen, die durch Eindringen in die Poren der Kollodiumhaut dieser auch nach dem Eintrocknen die Permeabilität für wässerige Lösungen bewahrten. Für diesen Zweck geeignete Substanzen nannte man „Präservative“ und eine große Anzahl der heterogensten Körper wurde hierfür geeignet befunden. Zuerst benützte man hygroskopische Salze, wie die Nitrate des Zinks und des Magnesiums, ferner Glyzerin oder Zucker, später mit größerem Erfolge Kolloide wie Gelatine, Albumin, Gummi arabicum oder Dextrin. 1861 erfand C. Russel das Tannin-Trockenverfahren mit Tannin als Präservativ, das bis zur Erfindung der Gelatinetrockenplatte in der Praxis die Hauptrolle spielte.

Während die chemisch relativ indifferenten Kolloide wohl ausschließlich die Wirkung hatten, daß sie die Permeabilität des Kollodiums erhielten, hatten andere Substanzen, wie das schon erwähnte Tannin, ferner Gallussäure, Gerbstoffe, Ferrozyankalium, zahlreiche Dekokte aus Naturprodukten usw., gleichzeitig auch eine andere Bedeutung, nämlich die, daß sie die Lichtempfindlichkeit des Jodsilberkollodiums beträchtlich erhöhten. Wie H. W. Vogel 1862 nachwies[1]), beruht die empfindlichkeitssteigernde Wirkung des Tannins, des Ferrozyankaliums und zahlreicher anderer als „Präservativ“ besonders geeigneter Körper auf ihrer Fähigkeit, das bei der Belichtung abgespaltene Jod chemisch zu absorbieren, wodurch die Tendenz zur Regression des photochemischen Prozesses vermindert, die Jodabspaltung also beschleunigt wird. Vogel nannte daher derartige Körper „chemische Sensibilisatoren“.

Die Vogelsche Theorie der chemischen Sensibilisatoren wurde nun in der Folge unberechtigterweise verallgemeinert, und überall, wo man eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit des Halogensilbers durch andere Substanzen beobachtete, glaubte man eine halogenabsorbierende Wirkung voraussetzen zu müssen. Als nun mit der Erfindung der Bromsilbergelatineplatte durch R. L. Maddox 1871 sich bald die Überlegenheit dieser Schichten gegenüber den Kollodiumplatten herausstellte, erhob man auch die Gelatine zum chemischen Sensibilisator, um so eher, als die Gelatine tatsächlich Brom absorbieren kann.

1903 unterwarf Lüppo-Cramer die Theorie der chemischen Sensibilisatoren einer Kritik[2]). Er stellte zunächst fest, daß

1) H. W. Vogel, Photochemie, 5. Aufl., bearbeitet von E. König, Berlin 1906, S. 172.

2) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 33 u. f.

spezifisch bromabsorbierende Agenzien zwar stets die direkt sichtbare photochemische Zersetzung des Bromsilbers beschleunigen, daß aber bei der kurzen Exposition, die für die Entstehung eines latenten und dann zu entwickelnden Bildes in Betracht kommt, jene Agenzien keinerlei nachweisbaren fördernden Einfluß ausüben, daß die Vogelsche Theorie der chemischen Sensibilisatoren vielmehr im Gebiete der Normalexposition nur bei Jodsilber Geltung hat. Hierzu ist allerdings die Einschränkung zu machen, daß nach späteren Untersuchungen des Verfassers[1]) auch der Dispersitätsgrad des Halogensilbers hierbei eine große Rolle spielt. Die Wirkung ausgesprochen halogenabsorbierender Agenzien im Sinne H. W. Vogels, z. B. von Nitriten[2]), Bisulfiten, Pyrogallol, äußert sich auch dann bei Bromsilber schon im Gebiete der Normalexposition, wenn das Bromsilber einen ungewöhnlich hohen Dispersitätsgrad aufweist, wie in der sogenannten kornlosen Emulsion für das Lippmannsche Interferenzfarbenverfahren. Dagegen haben die chemischen Sensitatoren bei den praktisch in Betracht kommenden Schichten auch nur mittleren Reifungsgrades keinen empfindlichkeitssteigernden Einfluß mehr.

Wenn nun schon Substanzen der gekennzeichneten Art unter den gewöhnlichen Bedingungen bei Bromsilber nicht mehr als Sensibilisatoren im Vogelschen Sinne in Frage kommen können, so ist es von vornherein nicht gerade wahrscheinlich, daß ein chemisch relativ so indifferenter Körper wie Gelatine sollte als Sensitator fungieren können, wie es H. W. Vogel und die meisten Forscher nach ihm annahmen. In der Tat sprechen alle Erfahrungen des Verfassers gegen die Rolle der Gelatine als chemischer Sensibilisator, wenigstens insofern als man annimmt, daß die Gelatine an der Bromsilberkornoberfläche das photochemisch abgespaltene Brom auf-

1) Phot. Korr. 1912, S. 76.

2) Die Alkalinitrite hat man nach Abneys Vorgang im allgemeinen wohl deswegen am liebsten als Sensibilisatoren des Bromsilbers für wissenschaftliche Feststellungen benutzt, weil man bei ihnen nicht leicht sekundäre Wirkungen, wie etwa bei den Sulfiten und eigentlichen Reduktionsmitteln zu befürchten braucht. Demgegenüber ist eine Feststellung des Verfassers (Phot. Korr. 1906, S. 436) von Bedeutung, daß Chlorsilber, sowohl ausgefälltes, wie in Gelatine emulgiertes, unter wässerigen Lösungen von Nitrit erheblich langsamer photochemisch geschwärzt wird als unter Wasser. Mit Nitritlösung eingetrocknete Chlorsilberplatten laufen aber auch rascher an als die reinen Schichten. Das Wasser spielt also hierbei eine ausschlaggebende Rolle. Auch wenn man die Nitritlösungen stark alkalisch macht, verzögern sie das Anlaufen des Chlorsilbers. Vgl. auch S. 63.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

nehmen soll. Einerseits ist schon bei der direkten photochemischen Zersetzung des Bromsilbers kaum etwas von einer Beschleunigung dieses Prozesses durch Gelatine zu konstatieren, indem ja gewöhnliche Trockenplatten sich direkt nur langsam und wenig weitgehend im Lichte verändern, anderseits ist auch beim Entwicklungsprozeß von einer Überlegenheit der Gelatineplatte gegenüber einer Bromsilberkollodiumemulsionsplatte annähernd gleicher Korngröße nichts mit Sicherheit festzustellen[1]). Vorausgesetzt wird hierbei außer einem annähernd vergleichbaren Dispersitätsgrade des Bromsilbers allerdings auch, daß andere später zu besprechende Momente ausgeschaltet werden, die eine direkte Wirkung der Gelatine während der Belichtung vortäuschen können. Besonders eindringlich gegen die Auffassung der Gelatine als Sensibilisator spricht schon die außerordentlich geringe Empfindlichkeit der bereits erwähnten Lippmann-Platte, auf der wir ungewöhnlich hochdisperses Bromsilber in Gelatine eingebettet haben und deren Empfindlichkeit man nur auf etwa den 100 000sten Teil von der einer modernen Momentplatte beziffern kann. Die Lippmann-Platte wird andererseits wieder von Bromsilberkollodium (Albert) um zirka das 1000fache an Lichtempfindlichkeit übertroffen. Genaue Vergleiche in dieser Beziehung bei gleich hohem Dispersitätsgrade des Bromsilbers liegen bislang allerdings nicht vor, immerhin lassen die mitgeteilten Angaben erkennen, daß der Dispersitätsgrad des Bromsilbers eine größere Rolle spielen muß als das Bindemittel der Emulsion. Ein weiter unten mitzuteilender Vergleich von Gelatine- und Kollodiumemulsion annähernd vergleichbarer mittlerer Korngröße gibt immerhin einen weiteren ziemlich überzeugenden Beweis dafür, daß man die Überlegenheit der Gelatineplatte gegenüber der Kollodiumschicht in anderen Momenten als in der sehr zweifelhaften Rolle der Gelatine als Halogenabsorbens während der Belichtung suchen muß.

Die Rolle der Gelatine in den photographischen Schichten ist daher zunächst in den Vorgängen zu suchen, die sich vor der Belichtung der Platte abspielen, d. h. bei der Herstellung der Emulsion. Die Summe der hier vor sich gehenden Verände-

1) Auch S. E Sheppard (Abr. Scientif. Publ. Res. Labor. Eastman Kodak Co., Rochester N. Y. Bd. VI, S. 98 (1922) sagt neuerdings, daß die alte Anschauung, die Rolle der Gelatine in den Emulsionen bestehe in ihrer Wirksamkeit als Halogenabsorbens (chemischer Sensibilisator), verlassen worden sei.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft

rungen faßt man unter dem Begriffe der „Reifung" zusammen. Der eine Teil des Reifungsvorganges besteht in einer Vergrößerung des Bromsilberkornes. Bei Bromsilber sehr hoher Dispersität können gewöhnliche Agglutinationen vorkommen, doch spielen diese bei der Herstellung der gebräuchlichen Schichten kaum eine nachweisbare Rolle. Die Vergrößerung der zunächst kleinen Körner erfolgt vielmehr ausschließlich in der Form der „Ostwald-Reifung". Da nach Wilhelm Ostwald bekanntlich kleinere Teilchen eine größere Löslichkeit haben als größere, so werden die kleineren von den als Bromsilberlösungsmittel wirkenden reifenden Agenzien, wie besonders Ammoniak, zunächst gelöst und in der so gebildeten, gegen größere Teilchen übersättigten Lösung ist den größeren Körnern Gelegenheit zum Wachstum geboten[1]). Auch bei diesem Vorgange der Ostwald-Reifung bietet die wässerige Gelatineemulsion natürlich weit günstigere Bedingungen für ein Kornwachstum als die alkoholisch-ätherische Kollodiumemulsion, und es ist in der Tat nach den Versuchen des Verfassers nicht möglich, das Korn der Kollodiumemulsionen auf die bei Gelatineemulsionen vorkommenden Dimensionen bis zu etwa 10 μ^2 zu bringen. S. dagegen S. 524.

Die Summe der praktisch erreichbaren Empfindlichkeitszunahme der Bromsilbergelatine hat aber noch eine andere bedeutungsvolle Komponente, die von einem bestimmten Stadium der Reifung an in einer wohl rein chemischen Wirkung der meist ammoniakalischen Gelatinelösung auf das Bromsilber, nämlich in einer spurenweisen Reduktion desselben, besteht. Hierüber wurde S. 9 berichtet. Um hier wenigstens annähernde Zahlenverhältnisse zu geben, sei erwähnt, daß die Steigerung der Lichtempfindlichkeit der sogenannten kornlosen Lippmann-Emulsion bis auf etwa das 500- bis 1000fache noch ohne nachweisbare Reduktion des Bromsilbers vor sich gehen kann, daß aber der letzte höchste Grad der Sensibilitätszunahme anscheinend hauptsächlich der spurenweisen Reduktion zuzuschreiben ist. Bei diesen oberflächlich reduzierten Körnern kann eben eine geringere Lichtmenge schon das für die Auslösung des Entwicklungsprozesses erforderliche Minimum (den Schwellenwert) an Silberkeimen liefern als in Schichten von Körnern, die jene Silberspuren von der Reifung her noch nicht enthielten.

Es sei hierzu bemerkt, daß die größere „Lichtempfindlichkeit"

---

1) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr., Bd. IX, S. 73 240.

der gereiften größeren Körnern wohl zum Teil in einer erhöhten Lichtabsorption, zum Teil aber nach den Untersuchungen von R. Ed. Liesegang und Lüppo-Cramer[1]) auch darin ihre Ursache hat, daß bei gleicher durch das Licht gebildeter Silberkeimmenge diese in einem größeren Korn ein viel größeres Quantum von Bromsilber zur Reduktion prädisponieren kann als in einem kleineren. (Vgl. hierzu S. 20 und die Auffassung von The Svedberg S. 302.) Da die Wirkung des Lichtes auf das Halogensilber nur indirekt durch das bei der Entwicklung gebildete Silber gemessen werden kann, so ist die Summe dessen, was man praktisch als Lichtempfindlichkeit bezeichnet, in hohem Maße auch von der Art der Entwicklung abhängig. In dieser Beziehung bietet die zitierte Arbeit von R. Ed. Liesegang und Lüppo-Cramer reichhaltiges Material. Aber auch selbst bei gleicher Art der Entwicklung spielt wieder das Bindemittel der Emulsionen eine wichtige Rolle. Auf Bromsilberkollodium entsteht bei gleicher „chemischer" Entwicklung ein erheblich helleres Silber als auf der Gelatineemulsion, also ein Gebilde mit der inneren Struktur des Liesegangschen B-Silbers (s. S. 355 u. 371), wodurch die vom Verfasser gefundene merkwürdige Komplikation wenigstens zum Teil erklärt werden kann, daß bei annähernd vergleichbarem Dispersitätsgrade des Bromsilbers die Kollodiumplatte bei physikalischer Entwicklung unter Umständen „empfindlicher" sein kann als die Gelatineplatte, während es bei chemischer Entwicklung umgekehrt ist[2]).

Aber nicht nur in diesem extremen Falle der verschiedenen Bindemittel, sondern auch bei verschiedenen Gelatineemulsionen kann die Verteilung von Gelatine innerhalb eines Bromsilberkornes von großer Bedeutung für den Aufbau des Silbergels bei der Entwicklung, also indirekt auch für die sogenannte Lichtempfindlichkeit sein. Schon aus älteren Untersuchungen von J. M. Eder, G. Quincke, K. Schaum und V. Bellach[3]) geht mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß die einzelnen sogenannten Körner der photographischen Platte Gelatine ein-

1) Kolloid-Zeitschr., Bd. IX, S. 290.

2) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr., Bd. III, S. 136; vgl. auch ebenda, S. 35—36.

3) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1908, S. 68; dieses Buch, S. 92.

schließen und W. Reinders[1]) hat bei seinen interessanten Studien über kristallisierte Photochloride den wohl auch auf Bromsilber zu übertragenden Beweis erbracht, daß selbst aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Gelatine auskristallisiertes Chlorsilber stets auch Spuren von Gelatine einschließt, die höchstwahrscheinlich auch nicht ohne Einfluß auf die „Empfindlichkeit“ des Kornes in dem oben gekennzeichneten erweiterten Sinne sein werden[2]).

Dafür, daß bei den Bromsilbergelatine-Emulsionen sich auch Spuren von Gelatine im Innern des Kornes befinden, spricht mit großer Wahrscheinlichkeit auch die Tatsache, daß das Korn der Gelatine-Emulsion zu dem hochdisperen schwarzen, das in Kollodium-Emulsion dagegen unter gleichen Bedingungen zu dem kompakten grauen Silber reduziert wird. Der Einschluß von Gelatine wird aber bei der Reifung in sehr verschiedenem Grade erfolgen und damit die Tatsache wieder verständlich, daß äußere Kornform und -größe für die Lichtempfindlichkeit ceteris paribus so wenig besagt.

Da alle Untersuchungen über den photographischen Effekt den Entwicklungsprozeß zur Voraussetzung haben, so ist es für die Erkenntnis der Rolle der Gelatine bei diesen Vorgängen von großer Bedeutung, daß aus wässerigen Lösungen ausgefälltes bindemittelfreies Bromsilber der Reduktion durch die normalen Entwicklerlösungen in unbelichtetem Zustande fast genau so leicht unterliegt wie belichtetes. Diese Tatsache stellte zuerst M. Andresen[3]) durch quantitative Analyse fest. Lüppo-Cramer[4]) bestätigte Andresens Befund und machte mehrfach auf die Bedeutung desselben für die Theorie des latenten Bildes und seiner Entwicklung aufmerksam. Andererseits haben J. M. Eder und Tóth, V. Schumann, R. Luther, K. Schaum[5]), H. Weiß und andere auf bindemittelfreiem Bromsilber sehr wohl entwickelbare Bilder erhalten.

Später hat A. Leubner[6]) wiederum gefunden, daß völlig unbelichtetes bindemittelfreies Bromsilber ebenso reduziert wird

1) Chemisch Weekblad 1911, Nr. 15; Zeitschr. f. physik. Chemie, Bd. LXXVII (6), S. 677; Koll.-Zeitschr., Bd. IX, S. 13.

2) Vgl. hierzu Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911, S. 355.

3) Eders Jahrbuch f. 1899, S. 143.

4) Phot. Mitteilungen 1899, S. 245.

5) Vgl. Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, S. 123.

6) Adolf Leubner, Beiträge zur Chemie der photographischen Entwicklungsvorgänge, Inaugural-Dissertation, Dresden 1911, S. 21.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wie belichtetes und in Übereinstimmung mit einer Annahme von S. E. Sheppard und C. E. Kenneth Mees die Vermutung ausgesprochen, daß das bindemittelfreie Bromsilber, wenn es ohne Lichtwirkung reduzierbar sei, bereits genügend Keime „infolge von chemischen Einwirkungen" enthalten haben müsse und daß die Gelatine „als Filter gegen Keimwirkungen" fungiere. S. E. Sheppard und Kenneth Mees[1]) weisen in dieser Beziehung auf die interessanten Untersuchungen von George Jaffé[2]): „Studien an übersättigten Lösungen" hin, deren Ergebnisse in der Tat geeignet sind, auf das vorliegende Problem ein neues Licht zu werfen.

In einer großen Serie von exakten und sinnreichen Versuchen stellte G. Jaffé besonders bei der Kristallisation von Salpeter fest, daß die metastabile Lösung nicht nur durch Keime des Salzes selbst, sondern auch durch andere Ursachen zur Auskristallisation gebracht werden kann. Durch mechanische Reinigung, nämlich durch sehr häufiges vorsichtiges Filtrieren der übersättigten Lösungen ließ sich das metastabile Gebiet beträchtlich erweitern. Jaffé vermutet, daß es sich dabei vielfach um Keime handeln könne, die an Staubteilchen oder den Gefäßwänden in irgendeiner Form (Okklusion, feste Lösung?) festhaften. Derartige Teilchen brauchen nämlich nicht notwendig fortgelöst zu werden, denn Versuche mit Kapillaren zeigten, daß ein bereits einmal mit einem Keim versehenes Gefäß überhaupt nicht mehr wieder zu „sterilisieren" war. Die wichtigen weiteren Resultate und Überlegungen des Forschers müssen im Original nachgesehen werden.

Sheppard und Mees ziehen nun die Versuche von G. Jaffé mit Recht zur Begründung der Annahme heran, daß auch bei der Auslösung von Silberreduktionen ein metastabiles Gebiet existiere. Sie stützen diese Auffassung auch durch Experimente nach Analogie der Versuchsanordnung, wie sie R. Ed. Liesegang bei seinen Silberchromatschichtungen einschlug und erhielten in der Tat auch Silberschichtungen in Form der Liesegangschen Ringe durch Reduktion von ammoniakalischer Silberlösung in Gelatinegallerte durch Pyrogallol. Auch die von mir[3]) beschriebene Erscheinung,

1) S. E. Sheppard und C. E. Kenneth Mees, Investigations on the Theory of the photogr. Process, London 1907, S. 206; Zeitschr. f. wissensch. Phot., Bd. VII, S. 18.

2) Zeitschr. f. physik. Chemie 1903, Bd. XLII, S. 565.

3) Phot. Korr. 1901, S. 145.

daß kolloides Silber innerhalb einer Bromsilbergelatineemulsion keine Reduktion auslöste, wohl aber in einer Kollodiumemulsion, zitieren Sheppard und Mees als Stütze ihrer Auffassung, daß die Wirkung der Gelatine „nicht durch Änderung der Diffusion, sondern durch Filtration von Keimen, welche die metastabile Grenze erniedrigen“, zu erklären sei. Ebenso deuten die genannten Forscher die Verschleierung unbelichteter Gelatineemulsion durch Reduktionsmittel von sehr hohem Potenzial, wie Zinnchlorür, Triamidophenol oder außerordentlich stark alkalische Lösungen gewöhnlicher Entwickler so, daß hier das metastabile Gebiet sehr rasch überschritten und momentan ein Silberkeim gebildet werde.

Wenn man nun bedenkt, daß in einem aus wässerigen Lösungen ausgefällten Bromsilberniederschlag, wie ihn M. Andresen, Lüppo-Cramer und A. Leubner verwendeten, die Bromsilberteilchen ohne dauernd trennende Hüllen in molekularem Kontakt sich befinden, so wird der minimalste „Keim“ die ganze Masse Bromsilber zur Reduktion bringen können, indem die einmal eingeleitete Reduktion sich durch beliebige Mengen Bromsilber fermentartig weiter fortpflanzen kann. Es kann hier also ein einziger Keim eine unendlich viel größere Wirkung entfalten als in einem emulgierten Bromsilberkorn, das durch eine Schutzkolloidhülle von den übrigen Körnern getrennt ist. Die leichte Reduktion des ausgefällten Bromsilbers gegenüber der des emulgierten findet also in der Tat durch die Sheppard und Mees-Leubnersche Auffassung eine einleuchtende Erklärung. Wenn man nun vielleicht auch wohl annehmen kann, daß selbst Spuren von Silberkeimen sich unbeabsichtigt in einem ausgefällten Bromsilberniederschlag befinden können, z. B. infolge von spurenweiser Reduktion der verwendeten Silberlösung durch Staubteilchen, Bakterien usw., im destillierten Wasser, so ist ja die Anwesenheit gerade von Silber als Keim nach den Untersuchungen von Jaffé auch nicht einmal nötig. In diesem Sinne hob schon einmal J. Precht[1]) hervor: „Jede Methode der Glasversilberung ist ein Beweis, daß naszierendes Silber sich besonders leicht an sorgfältigst (mit Salpetersäure und destilliertem Wasser) gereinigten Flächen abscheidet, die verglichen mit Silber, aus vollkommen heterogener Substanz bestehen.“ Hierzu möchte ich erwähnen, daß auch die Unregel-

1) Archiv für wissensch. Phot. 1901, Bd. II, S 3.

mäßigkeiten der Silberablagerung bei der Spiegelbereitung durch die geringsten Fingergriffe, leichte Kratzer, selbst nur mit Glas, sowie auch durch andere oft unerklärliche Einflüsse bei der Glasversilberung dafür sprechen, daß — wie auch Jaffé bei seinen Salpeterauslösungen annimmt — noch unbekannte Momente die Überschreitung der metastabilen Grenze bei der Silberauslösung herbeiführen können. In dieses Kapitel gehören auch unfreiwillige und oft sehr unangenehme, meist farbige oder metallglänzende Silberausscheidungen auf der Glasseite photographischer Platten unter der eigentlichen Schicht. Diese aus der Zeit der „nassen Platte“ mit ihrer physikalischen Entwicklung sattsam bekannten „Unsauberkeiten“ kommen auch auf Trockenplatten vereinzelt vor und werden begreiflicherweise von den Verbrauchern stets dem Fabrikanten zur Last gelegt, da man ja nach der Fertigstellung der Platte nicht mehr Papillarlinien, Bürstenstriche usw. unter die Gelatineschicht praktizieren kann, die „Unsauberkeiten“ also vor dem Übergießen des Glases vorhanden gewesen sein müssen. Dieser vielleicht etwas banal erscheinende Fall aus der Praxis ist nicht ohne direkte Nutzanwendung für das in Rede stehende Problem der Wirkung der Gelatine gegen Keiminfektion. Die beschriebene unbeabsichtigte Silberabscheidung auf dem Glase unter der Gelatineschicht kommt nämlich unter den normalen Bedingungen der photographischen Hervorrufung und Fixierung nicht vor, sondern nur dann, wenn Bedingungen geschaffen werden, unter denen eine Abart der physikalischen Entwicklung entsteht. Dies geschieht z. B. durch Spuren von bromsilberlösenden Agenzien, wie Thiosulfat, im Entwickler, oder durch Umstände, die zu einem „dichroitischen Schleier“ noch im Fixierbade führen, wenn hier nämlich die Gelegenheit geboten wird, daß als Komplexsalz gelöstes Bromsilber noch reduziert wird. Derart gelöstes Bromsilber diffundiert in der Gelatine und wird in ganz ähnlicher Weise wie das Silber bei der Spiegelbereitung[1]) durch Keime

1) Das Putzen des Glases ist auch eigentlich die einzige, aber nicht geringe Schwierigkeit bei der Herstellung von Silberspiegeln. Diese Operation machte sogar J. Liebig anfänglich unüberwindliche Schwierigkeiten bei seinen klassischen Arbeiten über die Spiegelbereitung. Er erzählt selbst (Ann. d. Chem. 1856, Bd. 98, S. 136), daß es ihm erst gelang, die Kunstgriffe des Glasputzens zu erlernen, nachdem er sich mit dem Photographen Hanfstängl in Verbindung gesetzt hatte. Auch bei dem Arbeiten mit „nassen“ Platten ist das Putzen des Glases die wichtigste Sache. Als der Verfasser vor 32 Jahren von dem unvergeßlichen H. W. Vogel in die Geheimnisse der Photographie eingeweiht wurde, ließ man uns zunächst eine

der heterogensten Natur zur Auslösung gebracht. Bei normaler „chemischer“ Entwicklung der Bromsilbergelatine fallen nun alle derartigen unbeabsichtigten Keimwirkungen so gut wie vollständig fort[1]) und es ist dies wohl auch einer der Gründe, daß die Photographie erst nach der Erfindung der chemischen Entwicklung sich zu einem so leicht zu handhabenden Prozeß gestaltete.

Bei der chemischen Hervorrufung erfolgt natürlich im Sinne der Ionentheorie auch eine vorübergehende Lösung des Bromsilbers, doch ist hier die Löslichkeit so gering, daß ein Transport des gelösten Materials durch die Gallerte wohl nicht eintritt, man daher jedes Korn als ein ausschließlich für sich bestehendes Gebilde betrachten kann. Und das ist wieder ein für die Praxis sehr wichtiges Moment. Es würde sich im Großbetriebe wohl kaum vermeiden lassen, daß durch minimale eventuell belichtete Reste in den Gefäßen usw. Spuren von Silberkeimen mit in die Bromsilberemulsion gelangen, ja es ist leicht nachzuweisen, daß beim Reifungsprozeß stets auch vereinzelte Körner soweit reduziert werden, daß sie die oben erwähnte Schwelle überschreiten und ohne weiteren Lichtzutritt reduzierbar werden, praktisch gesprochen „Schleier bilden“. Würde nun nicht jedes Schleierkorn sich unabhängig von den anderen Körnern, deren Reduktion die Schwelle noch nicht überschritten hat, schwärzen, sondern wie beim bindemittelfrei ausgefällten Bromsilber eine fermentartige Fortpflanzung der Reduktion auslösen, so würde man den Reifungsprozeß sicherlich in einem viel früheren Stadium unterbrechen müssen, also bei weitem nicht so hochempfindliche Platten herstellen können, wie es dank der Wirkung der Gelatine als „Filter gegen Keimwirkung“ möglich ist.

Die Autoren, die sich mit der Herstellung bindemittelfreier entwickelbarer Halogensilberplatten beschäftigt haben, benützen durchgängig ein Bromsilber sehr hohen Dispersitätsgrades; meist stellen sie ein Hydrosol her, das sie dann langsam sich freiwillig

Woche lang ausschließlich alte Glasplatten putzen. Vogel erblickte darin einen Faktor von großer pädagogischer Bedeutung.

1) In diesem Zusammenhange ist auch auf eine wichtige Arbeit von J. Precht und W. Strecker über die Silberkeimwirkung beim Entwicklungsvorgange hinzuweisen. Die Genannten betonen auch die Tatsache, daß man auch auf reinem Silberblech als Unterlage für Bromsilberemulsion ganz klare Bilder herstellen kann und daß Bromsilberpapiere mit metallischer Unterlage (Aluminiumlegierung) sogar im Handel sind. (Arch. f. wissensch. Phot., Bd. II, S. 163.) Vgl. hierzu auch Lüppo-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten, Halle 1902, S. 13 u. f.

auf Glasplatten sedimentieren lassen. Es ist historisch nicht uninteressant, daß schon J. Herschel Chlorsilberhydrosol zur Herstellung sehr feinkörniger bindemittelfreier Schichten verwendet hat. Da die Quelle einigermaßen selten ist, füge ich die Notiz[1]) hier wörtlich an:

„A solution of common salt of extreme dilution, is mixed with nitrate of silver, so dilute as to form a liquid only slightly milky, and into this, at the bottom of a deep vessel, is placed horizontally a glass plate, upon which the chloride is slowly deposited; the liquid being carefully drawn off with a siphon, and the last portions by fibres of hemp. When this is dry, we have a uniform film of the chloride of silver, chemically pure."

In ähnlicher Weise sind später auch andere Forscher vorgegangen, wenn auch auf diese Weise keine Schichten erhalten werden, die sich den gelatinehaltigen an die Seite stellen könnten. Besonders H. Weiß[2]) betont, daß man sich die Entwicklung einer bindemittelfreien Platte nicht wie die einer Trockenplatte denken dürfe. Er klagt, daß er z. B. im Sommer überhaupt keine brauchbaren Platten erhielt und daß ganz besondere Sorgfalt notwendig ist, um einigermaßen schleierfrei entwickelbares bindemittelfreies Bromsilber zu erhalten. Auch die Angaben von R. Luther[3]) über sein bindemittelfreies Bromsilber lassen einen wesentlichen Unterschied in dem Verhalten dieser Schichten zu dem von Trockenplatten erkennen. Luther findet unter anderem, „daß die Grenze des latenten und sichtbaren Eindruckes nur um ein bis zwei Photometernummern verschieden sei", daß „der Unterschied zwischen der Grenze des sichtbaren und latenten Bildes mithin von ungefähr derselben Größenordnung ist wie die übrigen Fehler". Luther nimmt daher das Fehlen einer sichtbaren Veränderung als das Zeichen für das Nichteintreten einer chemischen Reaktion an, während bekanntlich bei den handelsüblichen Trockenplatten ein direkt sichtbares Bild erst dann auftritt, wenn die Platte sich schon im Gebiete der Solarisation befindet. K. Schaum[4]) macht auch auf Reifungserscheinungen bei seinem bindemittelfreien, bereits sedimentierten Bromsilber aufmerksam, die sich zeigten, wenn er die Schichten längere Zeit auf 65° erhitzte. Er gibt an, daß

1) Robert Hunt, Researches on Light, London 1854, S. 66.
2) Zeitschr. f. physik. Chemie 1906, Bd. LIV, S. 322 u. f.
3) Archiv f. wissensch. Phot., Bd. II, S. 41.
4) Eders Jahrbuch für 1904, S. 74.

er hierbei auch Schleierbildung beobachtete. Lüppo-Cramer[1]) stellte analoge Versuche an flüssigem Bromsilberhydrosol an, das sich, in der photographischen Terminologie ausgedrückt, „schleierfrei und kräftig entwickeln" ließ. Er beobachtete dabei, daß Gelatine und besonders Eiweiß diese Reduktion beträchtlich verlangsamen, ein Befund, den W. Reinders und C. J. van Nieuwenburg[2]) in gründlichen Versuchsserien auch quantitativ bestätigten.

Bei den aus sedimentierten Bromsilberhydrosolen hergestellten bindemittelfreien Platten dürfte die leichte Schleierbildung vielleicht zum Teil auch in der von Sheppard und Mees vermuteten Richtung zu suchen sein. Eine Fortpflanzung der Reduktion kann hier natürlich nicht in dem Maße stattfinden wie bei dem ausgefällten Bromsilber, da die einzelnen Teilchen auf der Platte lokalisiert und von den übrigen Teilchen getrennt sind. Vielleicht ist die hauptsächlichste Schleierbildung hier auch nur auf einzelne gröbere Aggregate zurückzuführen. Bei den Versuchen mit dem flüssigen Bromsilberhydrosol wird zuerst die wässerige Phase zwischen den Solteilchen zur Isolierung genügen; sobald aber infolge der Elektrolytkoagulation durch den Entwickler ein Zusammentritt zu größeren Komplexen stattfindet, tritt eine mehr und mehr zunehmende „Schleierbildung" ein, wie es meine oben zitierten Untersuchungen ergeben haben. Da die Emulsoide diesen Zusammentritt stark verlangsamen, eventuell ganz verhindern, so ist ihre „schleierwidrige" Wirkung vielleicht schon durch diese ihre rein mechanische Wirkung der Teilchenisolierung zu erklären. Vgl. hierzu auch W. Reinders und C. J. van Nieuwenburg a. a. O. sowie die Ausführungen über die Abhängigkeit der Schleierbildung von der Korngröße S. 21.

Unter Umständen kann eine Wirkung der Gelatine „als Filter gegen Keimwirkung" im Sinne von Sheppard und Mees auch innerhalb einer Gelatineemulsion scheinbar versagen. Ich beobachtete dies öfters bei Chlorsilbergelatinemulsion, die sehr leicht dazu neigt, bei im übrigen sehr feinem Korn eine mehr oder weniger große Anzahl schon bei schwachen Vergrößerungen direkt sichtbarer flockiger Gebilde zu liefern, die sich nachträglich nicht mehr zerteilen lassen. Platten, die diese Partikelchen

1) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr., Bd. I, S. 209; Photographische Probleme, S. 124 ff.

2) Koll.-Zeitschr., Bd. X, S. 36.

enthalten, „schleiern" in der Weise, daß man schon bei der Betrachtung mit der Lupe erkennen kann, wie sich die vereinzelten gröberen Chlorsilberkomplexe ohne Lichtzutritt im Entwickler geschwärzt haben. Filtriert man eine solche Emulsion durch Papier, so bleiben alle jene gröberen Teilchen zurück und die Schicht arbeitet dann ohne die geringste Schleierbildung. Nach der Art der Herstellung jener Chlorsilberemulsion ist eine spurenweise Reduktion im Sinne der gewöhnlichen Reifung bei den vereinzelten gröberen Partikelchen kein zutreffender Erklärungsgrund, wir haben vielmehr innerhalb einer sonst regelrechten Gelatineemulsion einzelne Konglomerate, die nicht in der normalen Weise in ihren einzelnen Teilen von Gelatine durchsetzt worden sind und daher als „bindemittelfreie" größere Komplexe der freiwilligen Reduktion ebenso unterliegen wie das ganz ohne Gelatine aggregierte Bromsilber.

Mit der Betonung jenes von Sheppard und Mees aufgestellten, meines Erachtens sehr zu berücksichtigenden Gesichtspunktes, daß die Gelatine als Filter gegen die Keimwirkung fungiere, soll nicht gesagt sein, daß in dieser Rolle der Gelatine gegenüber bindemittelfreiem Bromsilber ihre einzige Wirkung bestehe. Vielmehr sprechen Untersuchungen von W. Abney, J. M. Eder, G. Quincke, dem Verfasser und anderen[1]) mit großer Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Gelatine eine Art Verbindung mit dem Bromsilber eingeht und daß diese wie in vielen anderen Fällen[2]) gegenüber chemischen Reaktionen widerstandsfähiger ist als das reine Bromsilber.

M. Andresen[3]) nimmt an, daß sich bei der Reifung ein Komplex zwischen AgBr und Gelatine bilde. Er sagt: „Es ist bekannt, daß das Bromsilber Ammoniak adsorbiert und erst bei 35° abstößt. Die Gelatine ist ebenfalls ein basischer Körper; sie enthält Amine. Es liegt daher in der Annahme einer solchen Adsorptionsverbindung zwischen Bromsilber und Gelatine nichts gezwungenes."

Mit den im vorstehenden angedeuteten Momenten glaube ich die Rolle der Gelatine in den photographischen Schichten insofern einigermaßen erschöpfend behandelt zu haben, als ich diejenigen

1) Vgl. Koll.-Zeitschrift, Bd. I, S. 209.

2) Vgl. z. B. meine Untersuchungen über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der Gelatine. Koll.-Zeitschr., Bd. I, S. 353; Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, Dresden 1908, S. 121. Dieses Buch S. 437.

3) Das latente Lichtbild, Halle 1913, S. 9, 24 u. a.

Punkte einer Diskussion unterwarf, die ganz spezielle, auch für die Praxis der Emulsionsbereitung wichtige photographische Probleme darstellen. Daß auch die allgemeineren Diffusionsvorgänge in Gallerten zu allerhand Komplikationen Anlaß geben, die z. B. einen wesentlich anders gearteten Entwicklungsvorgang bei Kollodiumplatten als bei Gelatineplatten bedingen, ist selbstverständlich und wird in anderem Zusammenhange besprochen werden. Schon das geschilderte Material wird aber auch dem der photographischen Spezialwissenschaft fernerstehenden Leser gezeigt haben, wieviel auch in dieser Richtung zu tun noch übrig bleibt, um die wissenschaftliche Beherrschung eines technisch auf ziemlich hoher Stufe stehenden Fabrikationszweiges zu ermöglichen.

Der Gelatinegehalt des Kornes der Halogensilberemulsionen und dessen Bedeutung für die Theorie der Reifung.

Nach den oben wiedergegebenen Untersuchungen von Eder, Quincke, Schaum und Bellach u. a. ist es wahrscheinlich, daß die einzelnen Silberhaloidkörner in den Emulsionen Gelatine enthalten. Besonders die mikrometrischen Bestimmungen von Bellach, nach denen sich das Bromsilberkorn bei der Trocknung der Gelatineschichten um zirka 20% verkleinert, sind für die Annahme, daß man es in dem sogenannten Korn nicht mit reinem Bromsilber zu tun hat, recht überzeugend, zumal R. Ed. Liesegang[1]) mit Recht bemerkt, daß jene Schrumpfung wahrscheinlich noch viel größer gewesen sein würde, „wenn man die Dimensionen nicht in der Ebene der Schicht, sondern in der dazu Senkrechten verglichen hätte. Denn die Gelatine und das, was darin eingebettet ist, kann ja hauptsächlich nur in letzterer Richtung schrumpfen."

Nun zeigen aber bekanntlich zahlreiche Bromsilberplatten des Handels eine unverkennbar kristallinische Struktur[2]) und man wird zweifelhaft sein können, ob es angängig ist, innerhalb eines wirklich kristallinischen Gebildes die Anwesenheit eines Kolloides par excellence, wie der Gelatine, anzunehmen. In dieser

1) Phot. Chronik 1910, S. 484.

2) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 51; Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie, S. 71. Vgl. auch die vergrößerten Reproduktionen meiner Mikrophotogramme von Trivelli, Zeitschr. f. wiss. Phot., Bd. VIII (1909), S. 21. Trivelli und Sheppard, The Silver Bromide Grain in Photogr. Emulsions, Rochester N. Y. 1921. Dieses Buch Kap. XVII.

Beziehung sind nun die Untersuchungen von grundlegender Bedeutung, die W. Reinders[1]) über den Einfluß von Gelatine und anderen Kolloiden auf die Farbe und die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers angestellt hat.

Im Anschluß an seine interessanten Studien über kristallisierte Photochloride[2]) stellte Reinders fest, daß die Anwesenheit von Gelatine, Albumin, Kasein usw. in sehr geringen Mengen während des Auskristallisierens einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung einen großen Einfluß auf die direkte Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers ausübte. Dabei erschien es von ganz besonderer Bedeutung, daß, während reine Chlorsilberkristalle sich im Lichte ausschließlich nur an der Oberfläche des Kristalles blau färbten, die bei Gegenwart von Kolloiden gewonnenen Kristalle gleichmäßig durch den ganzen Kristall hindurch die Färbung annahmen. Dieser Einfluß der Gelatine auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers ließ sich noch nachweisen, wenn dieses aus einer Lösung auskristallisierte, die auf 10 l nur 1 mg Gelatine enthielt!

Ich habe diese Versuche von Reinders wiederholt und muß gestehen, daß sie außerordentlich überzeugend für die Annahme dieses Forschers sprechen, daß das Chlorsilber während seiner Kristallisation aus ammoniakalischer Lösung wirklich in seinem Innern ganz gleichmäßig verteilt Gelatine einschließen muß. Denn die mikroskopisch mit größter Deutlichkeit zu verfolgende Erscheinung, daß ohne Gelatine auskristallisiertes Chlorsilber sich zunächst ganz ausschließlich an der Oberfläche der Kristalle photochemisch zersetzt, während die aus kolloidhaltigen Lösungen erhaltenen Kristalle die blauviolette Farbe ganz homogen auch im Innern annehmen, läßt sich am besten so deuten, daß im letzteren Falle ein Sensibilisator den ganzen Kristall durchsetzt, der im ersteren Falle nur an der äußersten Oberfläche wirken kann, wo sein Einfluß aber nur relativ gering sein kann, wie Reinders zeigte und wie auch schon aus früheren Untersuchungen von mir[3]) hervorgeht. Man wird allerdings wohl annehmen müssen, daß bei dem Adsorptionsvermögen der Gelatine auch für Ammoniak[4]) das aus ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Gelatine

1) Chemisch Weekblad 1911, Nr. 15.

2) Chemisch Weekblad, 1910, Nr. 46 und 48; Phot. Korr. 1911, S. 311. Dieses Buch S. 181.

3) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, S. 60.

4) LüppoCramer, Kolloidchemie und Photographie 1908, S. 136.

auskristallisierte Chlorsilber außer Gelatine auch Spuren von Ammoniak enthalten wird.

Da nun bei der Herstellung von Emulsionen die Bedingungen für einen Einschluß von Gelatine in das Gefüge des Halogensilberkornes wohl durchschnittlich noch viel günstiger liegen als bei der Bereitungsweise der Chlorsilberkristalle nach Reinders, so muß man annehmen, daß das Halogensilberkorn der photographischen Schichten kaum jemals reines Halogensilber ist, sondern daß dieses auch in seinem Innern stets Gelatine birgt.

Dieser Schluß ist zunächst für unsere Erkenntnis des Reifungsprozesses von großer Bedeutung. Denn es ist wahrscheinlich, daß nicht allein die Korngröße und die Reduktionsspuren an der Oberfläche des Kornes entscheidend für die photographische Empfindlichkeit sind, sondern daß auch Menge und Verteilung der im Innern eingeschlossenen Gelatine eine Rolle spielen werden.

Es wurde oben S. 424 ausgeführt, daß die Steigerung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers von dem „kornlosen“ Bromsilber der Lippmann-Platte bis etwa zu dem für Diapositivplatten verwendeten mittleren Korn sich auf ungefähr das 500—1000fache beziffern läßt und daß diese Steigerung noch ohne nachweisbare Mitwirkung eines Reduktionsprozesses bei der Reifung vor sich zu gehen scheint. Hochempfindliche Platten verdanken ihre noch erheblich weiter gesteigerte Lichtempfindlichkeit aber nachweislich den Spuren von Silber, die durch den Digestionsprozeß an der Oberfläche der Körner reduziert worden sind. Nun ist zu beachten, daß bei der Behandlung gereifter Bromsilberschichten mit oxydierenden Lösungen Reduktionskeime auch nur an der Kornoberfläche weggelöst werden können, während, wie es die Behandlung der Reinders schen Photochloridkristalle mit Salpetersäure zeigt[1]), die Silberspuren im Innern des Kornes unbeeinflußt bleiben werden. Es ist aber gewiß anzunehmen, daß während des Reifungsprozesses auch die im Innern eingeschlossene Gelatine imstande sein wird, eine reduzierende Wirkung auszuüben. Spuren von reduziertem Silber im Korninnern könnten aber sehr wohl auch mitbestimmend für die „photographische Empfindlichkeit“ sein. Nicht nur in dem Sinne wie bei den Versuchen nach Reinders, daß schon bei der

1) Phot. Korr. 1911, S. 312.

Belichtung die photochemische Wirkung auch mehr im Innern auftritt, sondern vielleicht noch mehr deshalb, weil für den einigermaßen komplexen Begriff der „photographischen Empfindlichkeit“ der Aufbau des Silbergelgerüstes bei der Entwickung ausschlaggebend ist[1]) und von vornherein reduziertes Silber, wie ganz besonders auch die Gelatine im Korninnern die Struktur des Silbers bei der Entwicklung günstig beeinflussen könnte.

Irgendwelche Anhaltspunkte darüber, bis zu welchem Grade der Einschluß von Gelatine in das Bromsilberkorn für den photographischen Endeffekt günstig ist und wie man dieses Moment willkürlich beeinflussen könnte, sind vorläufig nicht vorhanden. Die verschiedenen Komponenten, die in ihrer Gesamtheit das Optimum des Reifungsprozesses für die Zwecke der Praxis bedingen, sind uns einzeln in groben Zügen und rein qualitativ vielleicht bekannt, aber von einer wirklichen Theorie dieses komplizierten Vorganges, die zu einer wissenschaftlichen Beherrschung desselben führen könnte, sind wir nach wie vor noch außerordentlich weit entfernt und die Emulsionsmacherei wird wohl noch lange vorwiegend ein Werk praktischer Erfahrung bleiben.

Über Gerbung und Adsorptionsverbindungen der Gelatine. (Lüppo-Cramer 1907.)

Die Gerbung der Gelatine[2]) spielt in der photographischen Praxis eine große Rolle. Es kommen außer organischen Substanzen wie Tannin und Formaldehyd[3]) vor allen Dingen eine Reihe von Metallverbindungen in Frage, unter denen die Alaune die größte Bedeutung haben. Zumal der Chromalaun wird wegen verschiedener Vorzüge, die er von dem Tonerdealaun besitzt, in fast allen für photographische Zwecke bestimmten Gelatineschichten schon bei der Fabrikation verwendet. Der Effekt der Gerbung besteht in einer bedeutenden Erhöhung des Schmelzpunktes der

1) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. Bd. III (1908), S. 135. Phot. Korr. 1909, S. 219.

2) Zur Kenntnis des Gerbprozesses schrieb auch J. v. Schröder, Kolloidchem. Beih. Bd. I S. 1.

3) Gelatinefolien, die mit Formaldehyd gegerbt waren, wurden Mitte der neunziger Jahre von der Firma Schering unter dem Namen Gelatoidfolien in den Handel gebracht. Auch wurden Aristopapiere mit Formaldehyd gegerbt fabriziert. Die Fabrikate bewährten sich aber nicht, da der stark reduzierende Formaldehyd auf die Silbersalze sowohl schleiernd wie empfindlichkeitsverringernd wirkte. (Böhrer, Eders Jahrb. 1898, S. 32.)

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Gelatineschicht, den man besonders gut bei Chromalaun mit der Quantität bis zur vollständigen Unlöslichkeit der Gallerte auch bei Siedetemperatur variieren kann. Auch während der Verarbeitung der photographischen Gelatineschichten werden die Alaune noch vielfach verwendet, besonders nach vollendetem Fixierprozeß der Platten und Papiere. Hier braucht man nicht mehr auf die Permeabilität für die verschiedenen Bäder Rücksicht zu nehmen und kann deshalb ungehindert die Schicht bis zur vollständigen Unlöslichkeit „härten", was eine große Widerstandsfähigkeit der Gelatine zur Folge hat.

Von großer Bedeutung ist ferner die Gerbung der Gelatine durch Chromoxydsalze beim sogenannten Pigmentprozeß und seinen verschiedenen Varianten, dem Gummidruck und fast sämtlichen photographischen Reproduktionsverfahren. Alle diese Verfahren basieren darauf, daß mit Bichromaten imprägnierte Gelatine im Lichte unlöslich wird unter Bildung von Chromoxydverbindungen, deren rein chemische Natur zuerst Eder[1]) in seiner klassischen Arbeit „Über die Wirkung des Lichtes auf die Chromate" untersucht hat. Weitere Studien über die chemische Natur der belichteten Chromatgelatine haben Lumière und Seyewetz[2]) veröffentlicht, welche auch zuerst die Gerbung mit Alaunen einer eingehenden Untersuchung unterzogen, die später berührt werden wird. Auch die Gerbung der Gelatine durch Eisenoxydsalze, welche unter gewissen Bedingungen durch Belichtung unter Bildung von nicht gerbendem Oxydul wieder aufgehoben wird, ist verschiedentlich verwertet worden. In den praktisch viel verwendeten Tonungen resp. Verstärkungen mit Uran-, Eisen- und Kupfersalzen bildet endlich ebenfalls die Gerbung der Bildschicht einen Faktor, der oft von großer Bedeutung für den Vorgang und das Resultat ist, wie dies Sedlaczek[3]) in seiner interessanten Monographie „Die Tonungsverfahren von Entwicklungspapieren" zuerst eingehender betont hat.

---

1) Eder, Reaktionen der Chromsäure und der Chromate auf organische Substanzen in ihren Beziehungen zur Photographie, 1878. Vgl. auch die soeben erschienene vierte Auflage von Bd. IV, Teil 2 dieses Handbuches. (Halle 1926). S. auch eine neuere Arbeit von Hans Meyer, Kolloidchem. Beih. Bd. I, S. 58, ferner Th. Manly, Eders Jahrb. 1912, S. 98.

2) Eders Jahrbuch f. 1906, S. 184; vgl. dazu Eder in demselben Jahrbuch, S. 538.

3) Sedlaczek, Die Tonungsverfahren von Entwickelungspapieren, Halle 1906.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

In rein theoretischer Beziehung scheinen die Vorgänge bei der Gerbung der Gelatine noch nicht in allen Punkten ganz geklärt zu sein, doch lassen sich dieselben, wie so viele andere Probleme, die speziell für die photographische Wissenschaft von Bedeutung sind, mit den Errungenschaften der Kolloidchemie um ein gutes Stück unserem Verständnisse näher bringen[1]).

Kombiniert man mit der Erwägung, daß die Gelatine als organisches Kolloid sich in der Hauptsache nicht unähnlich den genauer studierten anorganischen Kolloiden verhalten wird, die von verschiedenen Forschern, wie z. B. Lottermoser[2]) und besonders von Wilhelm Biltz[3]) in seiner schönen Arbeit „Über die gegenseitige Beeinflussung kolloidal gelöster Stoffe" gefundene Gesetzmäßigkeit, daß das Fällungsvermögen der Salze gegenüber kolloidalen Lösungen mit der Wertigkeit des Kations ganz auffallend wächst, daß z. B. vor allem Eisen- und Aluminumsalze ein besonders starkes Füllungsvermögen für anorganische Kolloide zeigen, so weisen diese Forschungen auch uns den Weg. Die Tatsache, daß Eisenchlorid- und Aluminiumchlorid-Lösungen, welche besonders starkes Fällungsvermögen für anorganische Kolloide besitzen, kolloides Hydroxyd enthalten, ist schon lange bekannt. Sie läßt sich am deutlichsten durch den schon 1871 von Krecke[4]) beschriebenen Versuch mit Eisenchloridlösung bemonstrieren. Salzsäurefreie Lösungen von Ferrichlorid gehen besonders in starker Verdünnung (z. B. 1 Proz.) beim Erhitzen von der schwach gelben Farbe in eine intensiv rote Farbe über, indem eine Hydrolyse unter Bildung des Hydrosols des Ferrihydrates eintritt. Spring[5]) wies auch nach, daß Lösungen von Salzen höherwertiger Metalle nicht optisch leer sind, daß also (nach Biltz) in ihnen hydrolytisch abgeschiedenes Hydroxyd kolloid gelöst ist. Biltz hat nun verallgemeinernd bewiesen, daß die kolloiden Hydroxyde als solche ein ausgeprägtes Fällungsvermögen für negativ geladene Hydrosole besitzen und daraus gefolgert, daß das spezifisch hohe Fällungsvermögen von Salzlösungen mit höherwertigem Kation auf

1) Eine rein chemische Auffassung der Gelatineverbindungen vertritt der amerikanische Forscher Jacques Loeb in seinem Werke: „Proteins and the Theory of Colloid Behaviour, New York 1922. S. hierzu die Kritik der Loebschen Auffassung von Wo. Ostwald, Kolloid-Zeitschr. Bd. 32 (1923) S. 220.

2) Lottermoser, Anorgan. Kolloide, Stuttgart 1901, S. 75 u. f.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1904, S. 1095.

4) J. f. pr. Chem. (2) 3, 286, Lottermoser, Anorgan. Kolloide, S. 5.

5) S. Biltz a. a. O. unter 1) S. 1113.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft

nichts anderem als auf dem Fällungsvermögen eben der in ihnen enthaltenen Hydroxyde beruht.

Für die im folgenden zu beschreibenden Versuche wurde Emulsionsgelatine zunächst einer Reinigung durch 10—15maliges jeweils 15 bis 20 Minuten dauerndes Auslaugen mit destilliertem Wasser unterworfen. Schon nach 4—5maligem Auswaschen waren Cl- und SO_4-Ionen (Ca) in der Gelatine nicht mehr nachweisbar; geringe Spuren von Kalk bleiben aber unauswaschbar auch nach 15maligem Auslaugen zurück. Für Versuche mit trockenen Gelatineschichten wurde die so gereinigte Gelatine in 10proz. Lösung mittelst einer Trockenplattengießmaschine in der ungefähren Schichtdicke von photographischen Platten (ca. 100 g Trockengelatine pro qm) auf Glas gegossen. Man hat hierbei den Vorteil, auf Grund der Erfahrungen in der photographischen Praxis von vornherein die Vorgänge der Diffusion von Flüssigkeiten innerhalb dieser Schichten besser beurteilen zu können und besitzt auch in der gleichmäßig dünnen Schicht sozusagen einen sehr vollkommenen Dialysator.

Meine ersten Versuche wandten sich der Wirkung der Eisenoxydsalze auf die Gelatine zu, da man bei den Eisensalzen infolge ihrer intensiven Färbung und ihrer feineren Reaktionen die Vorgänge am leichtesten beobachten kann. Fügt man zu 100 ccm 10proz. Gelatinelösung bei ca. 50° 1—2 ccm der 10proz. Lösungen von Eisenchlorid oder von Eisenammoniakalaun, so erfolgt eine Koagulation an den Stellen der Berührung, und es ist unmöglich, eine homogene Mischung zu erhalten. Man beobachtet aber schon hierbei, daß die Eisensalze eine bei weitem dunklere Färbung annehmen als der Verdünnung mit Wasser entsprechen könnte. Bei stärkerer Verdünnung der Gelatinelösung (1 Proz.) läßt sich das Eisensalz ohne Koagulierung zumischen und man sieht dann bei einem Parallelversuche (Verdünnung des Eisensalzes mit dem entsprechenden Quantum Wasser gleicher Temperatur), daß durch die Gegenwart der Gelatine dieselbe starke Dunkelfärbung der Eisenlösung, also anscheinend eine Hydrolyse, bewirkt wird wie beim Kochen der verdünnten Eisenlösung[1]). Die Hydrolyse, die der oben zitierte Versuch von Krecke mit Eisenchlorid nur in einer

1) R. Ed. Liesegang beschreibt in seinen „Chemischen Reaktionen in Gallerten" (Düsseldorf 1898) bereits eingehend die Dissoziation von salzsäurehaltigem Eisenchlorid innerhalb einer erstarrten Gallerte, ohne aber die eigentliche Hydrolyse dabei hervorzuheben.

Farbenänderung zeigt, äußert sich bei dem neutralen Eisenammoniakalaun unter gleichen Bedingungen direkt durch Abscheidung von Ferrihydroxyd; die Gegenwart einer ganz geringen Menge Gelatine (0,1 proz. Lösung bei sonst gleichen Mengenverhältnissen) verhindert völlig diese Trübung, eine Analogie zu der bereits von Graham[1]) erkannten Wirkung von Zucker usw. auf die Fällung von Metallhydroxyden. Setzt man der 10 proz. Gelatine Ammoniak (im Überschuß im Verhältnis zur Eisenmenge) zu, so erfolgt bei Zusatz des Eisensalzes keine Koagulation, sondern es fällt Ferrihyroxyd flockig aus. Verfährt man in gleicher Weise bei 1 proz. Gelatine, so erhält man wieder eine homogene Lösung, die man alsdann mit der konzentrierteren Gelatine ohne Koagulationserscheinung mischen kann, während unter denselben Verhältnissen, aber bei Abwesenheit von Ammoniak, auch Koagulation eintritt. Gießt man die Eisensalzgelatineschichten auf Glas, so erweist sich nach dem Eintrocknen die Gelatine ohne Ammoniak als völlig unlöslich auch in kochendem Wasser, während die Schicht mit Ammoniak keine Spur von Gerbung zeigt. Es geht hieraus deutlich hervor, daß unlösliches Eisenhydroxyd, mit überschüssigem Alkali in der Gelatine gebildet, keine Gerbung bewirkt. Diese Verhältnisse lassen sich besonders gut weiter verfolgen, wenn man die Versuche mit fertig gegossenen Gelatineschichten anstellt, weil hierbei störende Koagulationen vermieden werden. Badet man Gelatineschichten in 2 proz. Lösungen von Eisenchlorid oder Eisenalaun 5 Minuten lang und wäscht alsdann 30—40 Minuten in oft gewechseltem destillierten Wasser, so geht von der bräunlichgelben Farbe der Eisensalzgelatine nichts verloren, das Eisensalz ist unauswaschbar von der Gelatine adsorbiert und die Schichten sind, besonders nach dem Eintrocknen, in heißem Wasser ganz unlöslich. Badet man die Eisensalzgelatineschicht 5 Minuten lang in 10 proz. Lösung von Ammoniak, Natronlauge oder Pottasche, so wird die Farbe der Schicht merklich dunkler, die Gerbung wird aber dadurch (auch nach gründlichem Auswaschen) völlig aufgehoben. Die gänzliche Überführung in Ferrihydroxyd übt also in den gegossenen Schichten dieselbe Wirkung aus wie innerhalb der Gelatinelösung. Außer durch die Aufhebung der Gerbung unterscheiden sich die mit Alkalien völlig in Ferrihydroxyd übergeführten Eisensalz-Gelatineschichten in augenfälligster Weise von

1) Lottermoser, Anorgan. Kolloide, S. 15.

den nur mit den löslichen Eisensalzen behandelten durch ihr Verhalten gegen Oxalate und Zitrate. Badet man die Platten 5—10 Minuten lang in 10 proz. Lösungen von Kaliumoxalat oder Kaliumzitrat, so bleiben die völlig in Ferrihydroxyd übergeführten Schichten anscheinend unverändert, während die nur mit der Eisenchlorid- oder Eisenalaunlösung behandelte Gelatine in wenigen Minuten vollständig farblos wird. Nach etwa $^1/_2$ stündigem Waschen sind diese Schichten völlig eisenfrei. (Reagens: Schwefelammonium.) Oxalat und Zitrat haben also das adsorbierte Eisensalz vollständig in lösliche komplexe Verbindungen übergeführt, während sie dies bei den Schichten mit „unlöslichem“ Eisenhydroxyd nicht vermögen; in diesem haben allerdings Oxalsäure und andere Säuren denselben Effekt, wie zu erwarten war.

Das Gegenstück zu der Erscheinung, daß das mit überschüssigem Alkali in der Gelatine gebildete Ferrihydroxyd keine Koagulation und keine Gerbung bewirkt, bildet die Tatsache, daß die Gelatine durch größere Mengen von Eisensalzlösung in nicht zu starker Verdünnung ebenfalls nicht koaguliert wird, weil die Dissoziation des Eisensalzes bei der großen Konzentration eine nur geringe ist. So läßt sich zu 50 ccm 10 proz. Eisenchloridlösung die gleiche Menge 10 proz. Gelatinelösung (etwa bei 50°) zufügen, ohne daß Koagulierung eintritt. Man erhält eine dickflüssige homogene rotbraune Flüssigkeit, die sich auch nach dem Erstarren und tagelangem Stehen unverändert bei der gewöhnlichen Gelatine-Schmelztemperatur von ca. 40° wieder umschmelzen läßt. Eisenalaunlösung verhält sich in dieser Beziehung ganz ähnlich.

Wie bei den Eisensalzen läßt sich auch bei Chromalaun eine Hydrolyse der verdünnten (1 proz.) wässerigen Lösung beim Kochen sowie bei Zusatz zu 1 proz. Gelatinelösung beobachten. Die bläuliche Chromalaunlösung geht sowohl beim Kochen, tagelangem Stehen bei Zimmertemperatur, wie auch bei Zusatz (5 ccm der 10 proz. Lösung zu 100 ccm 1 proz. Gelatine) zu Gelatine in eine hellgrüne Farbe über. In bezug auf die hauptsächlichsten oben bei den Eisensalzen geschilderten Reaktionen verhält sich nicht nur der Chromalaun, sondern auch der Tonerdealaun gleichartig. Bei Überschuß von Ammoniak lassen sich die beiden Alaune ohne jegliche Koagulation mit der Gelatine mischen und die mit „unlöslichem“ Chromhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd gegossenen und getrockneten Platten sind wieder in 40° warmem Wasser löslich, während die Alaune an sich unter gleichen Be-

dingungen völlige Unlöslichkeit bewirken. Andererseits läßt sich zu der 10 proz. Lösung von Alaun oder Chromalaun sogar die doppelte Menge 10 proz. Gelatinelösung zufügen, ohne daß Koagulation eintritt; die Tonerdealaungelatinemischung läßt sich auch nach dem Erstarren wieder umschmelzen, während die Chromgelatine unter diesen Bedingungen allerdings unschmelzbar bleibt.

Ganz wie die mit Eisensalzen gegerbten dünnen Gelatineschichten verhalten sich auch die mit dem gewöhnlichen Alaun behandelten Platten. Nach kurzem Baden in 10 proz. Alaunlösung zeigt sich die Gelatine sogleich ganz unlöslich in kochendem Wasser. Durch Baden in Alkalien oder Ammoniak, sowie auch in Lösungen von Oxalaten und Zitraten wird in kurzer Zeit die Gerbung völlig aufgehoben, selbst wenn die Alaungelatine eingetrocknet war. Auch hierbei wird anscheinend das mit der Gelatine fest verbundene Hydrosol der Tonerde in „unlösliches" Aluminiumhydroxyd oder in eine lösliche komplexe Verbindung mit dem Oxalat oder Zitrat übergeführt.

Eingehende Versuche und quantitative Bestimmungen über die Wirkung der Alaune und Tonerdesalze haben die Gebrüder Lumière und Seyewetz[1]) angestellt. Die Schlußfolgerungen, welche die genannten Forscher aus ihren interessanten Studien ziehen, sind die folgenden:

„1. Die verschiedenen Tonerdesalze und die Tonerde im Augenblick des Freiwerdens besitzen wie der Alaun die Eigenschaft, den Erstarrungspunkt der Gelatine zu erhöhen. Diese Eigenschaft scheint allein der Wirkung der Tonerde zugeschrieben werden zu müssen, da dieselben Resultate erhalten werden mit sehr verschiedenen Mengen der verschiedenen Tonerdesalze, vorausgesetzt, daß sie dasselbe Gewicht Tonerde enthalten.

2. Von allen Tonerdesalzen bewirkt der Alaun bei gleichem Gewicht die schwächste Erhöhung der Temperatur des Erstarrungspunktes, wegen seines geringen Gehaltes an Tonerde.

Aus dem entgegengesetzten Grunde bewirkt dagegen das wasserfreie Chloraluminium bei gleichem Gewicht die größte Erhöhung.

3. Die Erstarrungstemperatur der Gelatinelösungen wächst proportional der Menge der Tonerde, die man ihr zusetzt, bis zu einem Gehalt, der etwa 0,64 g Tonerde für 100 g Gelatine ent-

1) Zeitschr. f. wiss. Photogr., Bd. IV, 1906, S. 360.

spricht, welches auch das angewendete Tonerdesalz sei. Über diese Menge bleibt die Erstarrungstemperatur stationär und sinkt dann.

4. Die Erhöhung der Erstarrungstemperatur wechselt nach der Konzentration der Gelatinelösung.

5. Die Gelatine scheint eine Maximalmenge von etwa 3,6 g Tonerde auf 100 g Gelatine zu fixieren und verliert an Wasser die Säuren und Salze, mit denen sie verbunden war. Sie scheint also mit der Tonerde eine bestimmt definierte chemische Verbindung zu bilden.

Lumière und Seyewetz finden auch, daß ein Überschuß von Alkalien und Ammoniak die Gerbung der Gelatine durch die Tonerdesalze völlig verhindert und schließen aus ihren Analysen, daß die Gelatine aus der Alaunlösung zuerst die Aluminiumverbindung als Sulfat ($Al_2[SO_4]_3$) aufnimmt, welches die Behandlung mit Wasser nachher dissoziiert, indem nur die Tonerde von der Gelatine zurückgehalten wird. Schon der Referent der zitierten Arbeit von Lumière und Seyewetz in der Kolloid-Zeitschr.[1]) H. Freundlich, bemerkt, daß ihm anstatt der von den französischen Forschern angenommenen „chemischen Verbindung" zwischen Hydroxyd und Gelatine ein Kolloidkomplex wahrscheinlicher sei.

Daß sich auch Chromalaungelatine gegen Alkalien ähnlich verhält[2]), wie die mit den Salzen des Eisenoxyds und der Tonerde gegerbte, geht schon aus meinem Versuche oben hervor. Dagegen ist die mit Chromalaun gehärtete und eingetrocknete Schicht gegen Oxalate und Zitrate außerordentlich viel widerstandsfähiger; es ist bei starkem Chromgehalt ein stundenlanges Behandeln mit diesen Salzen erforderlich, um das Chromoxyd in den löslichen Komplex überzuführen. Hinwiederum üben die Oxalate und noch mehr die Zitrate bei schwächerer Gerbung mit dem so besonders wirksamen Chromoxydsalz einen Einfluß aus, der sogar von großer praktischer Bedeutung bei dem photographischen Pigmentprozeß ist. Der italienische For-

1) Kolloid-Zeitschr., Bd. I, S. 157.

2) Die Anwendung sogenannten „basischen" Chromalauns, d. h. einer mit einer geringen Menge von Alkali bis zum Eintritt einer Trübung versetzten Chromalaunlösung wurde zum Gerben von Gelatineschichten zuerst von Stoltze (Eders Jahrb. f. 1890, S. 330) später auch von Namias (Eders Jahrb. f. 1905, S. 415) empfohlen.

scher Namias[1]) hat nämlich gefunden, daß der Zusatz von Oxalaten und Zitraten zur gewöhnlichen Sensibilisierung der Pigmentschichten diese sehr lange haltbar macht. Die mit Bichromaten imprägnierten Pigmentgelatineschichten sind nur kurze Zeit haltbar, indem sich der durch die Belichtung katalytisch beschleunigte Reduktionsprozeß der Chromsäure zu Chromoxyd auch freiwillig im Dunkeln in einigen Tagen vollzieht, so daß die Schichten auch ohne erfolgte Belichtung unlöslich werden. Diese Reduktion der Chromsäuresalze im Dunkeln wird nun durch die Gegenwart besonders von Zitraten sehr lange hintangehalten. Die praktische Bedeutung dieser Zusätze zu der Pigmentpapier-Sensibilisierung wurde von Eder[2]), Hanneke[3]), G. F. Harris[4]), sowie von E. König[5]) bestätigt. Namias gibt auch schon (a. a. O. S. 144) eine Erklärung für die Wirkung jener organischen Salze im Pigmentprozeß. Er bemerkt, daß die Chromsalze in Verbindung mit organischen Salzen keine besonders stark gerbende Wirkung ausüben und sagt: „Wenn die Zitrate und Oxalate nicht in bedeutender Menge angewandt werden, so verhindern sie die Wirkung des Lichtes nicht, denn es bilden sich sehr stark basische Chromchromate, welche die Gelatine in hohem Maße unlöslich machen und nicht durch alkalische Zitrate und Oxalate zersetzt werden.“ Wie die von Namias empfohlenen Zusätze zur Sensibilisierung der Pigmentgelatineschichten wirken bei der Entwicklung dieser Schichten bekanntlich die Alkalien, wenn die unter normalen Verhältnissen zwischen 40 und 50° entwickelbaren Pigmentschichten zu lange belichtet wurden. In diesem Falle wirken beispielsweise die Karbonate der Alkalien ebenso, als wenn man die Temperatur des entwickelnden Wassers entsprechend erhöht.

Aus den beschriebenen Versuchen läßt sich schon die experimentelle Bestätigung der theoretisch vorauszusehenden Bedingung ablesen, daß die Hydroxyde des Eisens, der Tonerde und des Chroms nur in kolloider Lösung fällend resp. gerbend auf die Gelatine wirken. Auch die kolloiden Lösungen jener Hydroxyde für sich werden ja nach den bekannten Arbeiten[6]) von Péan de Saint-

1) Eders Jahrb. f. Photogr. 1904, S. 142; ferner 1906, S. 25.
2) Eders Jahrb. f. Photogr. 1905, S. 454.
3) Eders Jahrb. f. Photogr. 1904, S. 526; Photogr. Mitt. 1903, S. 213.
4) Eders Jahrb. f. Photogr. 1906, S. 543.
5) Nach privater Mitteilung von E. König.
6) S. Lottermoser, Anorgan. Kolloide, S. 4—9; Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 29 u. f.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Gilles, Graham, Crum u. a. durch geringe Mengen von Alkalien in die Gele übergeführt, indem, wie Jordis[1]) in seiner schönen Arbeit über die kolloide Kieselsäure betont, ein Sol nur so lange bestehen kann, als noch gewisse Stoffe, die Jordis als „Solbildner" bezeichnet, in einer gewissen mindesten Menge vorhanden sind. Schon Péan de Saint-Gilles[2]) beobachtete (1855), daß ein geringer Zusatz von Salzsäure das Hydrosol des Ferrihydroxyds haltbarer mache und daß bei der Dialyse der Lösung von frisch gefälltem Ferrihydroxyd in Eisenchlorid, wenn das Hydrosol fast keine Chlorreaktion mehr zeigt, oft schon auf dem Dialysator das Hydrogel spontan entstehe. Das analog gewonnene Grahamsche Tonerdehydrosol verhält sich ähnlich, ja schon Graham[3]) gibt an, daß Gummi und Karamel als Fällungsmittel für kolloide Tonerde wirken. Diese Verhältnisse bei der Dialyse legten eine analoge Untersuchung der Wirkung des fortgesetzten Auswaschens auch auf die gegerbten Gelatineschichten nahe. In Übereinstimmung mit Lumière und Seyewetz fand ich, daß sich in den mit Alaun und Chromalaun gegerbten Gelatineschichten schon nach einstündigem Waschen mit destilliertem Wasser keine Schwefelsäure mehr durch Chlorbaryum (in verdünnter salzsaurer Lösung nach Zerstörung der Gelatine durch Kochen mit etwas konzentrierter Salzsäure) nachweisen läßt, womit natürlich nicht gesagt sein soll, daß nicht doch diejenige minimale Menge an Schwefelsäure, welche als „Solbildner" genügt, zurückgeblieben sein könnte, da diese nach Zsigmondy (a. a. O. S. 29, Fußnote) oft unter die Grenze des analytisch nachweisbaren sinkt. Bei den mit Eisenchlorid gegerbten Gelatineschichten bleiben in der Tat auch bei sehr langem Waschen mit destilliertem Wasser (36 Stunden) deutlich nachweisbare Mengen von Chlor in der Gelatine zurück, während wiederum die mit Eisenalaun behandelten Schichten schon nach 1—2stündigem Waschen keine Schwefelsäurereaktion mehr ergaben.

Wie oben angegeben, wird aus den mit Eisenchlorid gegerbten Schichten nach 30 bis 40 Minuten langem Waschen durch Oxalat oder Zitrat das Eisen völlig eliminiert. Einige Gelatineplatten, die 3 Stunden in gewöhnlichem Leitungswasser gewaschen waren, zeigten aber bei der Behandlung mit Oxalat, daß dieses zwar die Farbe deutlich aufhellte, aber einen gelb gefärbten

1) Kolloid-Zeitschr. Bd. I, S. 99.
2) Lottermoser a. a. O., S. 5.
3) Nach Zsigmondy, „Zur Erkenntnis der Kolloide", S. 33.

in Oxalat ganz unlöslichen Rückstand hinterließ. Es lag nahe, hierbei an eine Mitwirkung der Bikarbonate und anderer Salze des Leitungswassers zu denken, welche auch bei den schon von A. W. Hoffmann und Frankland, Gunning u. a.[1]) vorgeschlagenen Methoden zur Reinigung von Trinkwasser mittelst Eisenchlorid eine Rolle spielen, indem sie die Koagulierung des durch Hydrolyse kolloid abgeschiedenen Ferrihydrates und damit die Niederreißung der trübenden Bestandteile unreinen Wassers mit unterstützen. Der Versuch zeigte indessen, daß auch beim Waschen mit destilliertem Wasser, offenbar unter weiterer langsamer Entfernung der „solbildenden“ Cl-Ionen die Fähigkeit des an Gelatine gebundenen Eisensalzes, mit Oxalat oder Zitrat in einen löslichen Komplex überzugehen, abnimmt. Gleichmäßig 5 Minuten lang in 2prozentiger Eisenchloridlösung gebadete Gelatineschichten wurden teilweise $1/2$, 1, 3 und 5, endlich 36 Stunden in destilliertem Wasser gewaschen. Beim Vergleich sieht man, daß mit der Dauer der Waschung von $1/2$ bis zu 5 Stunden die Färbung der Eisengelatine dunkler geworden ist, und daß damit parallellaufend die Quantität des in Oxalat unlöslichen Rückstandes zunimmt. Auch zwischen den 5 Stunden und den 36 Stunden gewaschenen Schichten macht sich noch ein deutlicher Unterschied in dieser Richtung geltend. Es tritt also bei langer Behandlung mit Wasser noch fortgesetzt eine weitere Überführung des Eisenoxydhydrosols in das unlösliche Ferrihydrat ein. Die Gerbung der Gelatine (nach dem Eintrocknen geprüft) zeigte sich übrigens durch das lange Waschen ebensowenig beeinträchtigt, wie bei den mit Alaun oder Chromalaun gehärteten Schichten.

Wie mit Eisenoxydsalzen behandelte Gelatine verhalten sich auch in Ferrosulfat (2proz. Lösung) gebadete Platten, die durch Eintrocknen an der Luft in Eisenoxydsalz übergehen. Während Eisenoxydulsalz absolut nicht gerbt, sind die freiwillig oxydierten Schichten ganz unlöslich für siedendes Wasser. Gegen Oxalat u. a. verhielten sich diese Schichten ganz wie die direkt mit Oxydsalz gegerbten.

Kaliumferridoxalat gerbt zwar Gelatine nicht merklich, doch läßt es sich nicht völlig aus der Schicht auswaschen; bei längerem Wäschen wird die Gelatine zwar farblos, doch läßt sich mit Schwefel-

1) Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. der anorgan. Chemie 1886, IV, S. 613.

ammonium in der Schicht noch deutlich Eisen, nicht aber mehr Oxalsäure, nachweisen. Es ist also ein Überschuß an Oxalionen erforderlich, um das Eisen ganz in einen völlig auswaschbaren Komplex überzuführen. Ferrozyankalium sowie auch Ferrizyankalium lassen sich leicht völlig aus der Gelatineschicht auswaschen; auch Ferrizyankalium besitzt keine Spur von Gerbungsvermögen, obgleich dies vielfach angenommen worden ist[1]), offenbar weil bei den Tonungsverfahren mit Ferrizyaniden der Schwermetalle eine starke Gerbung eintritt, was weiter unten besprochen werden wird.

Ein starkes Gerbungsvermögen für Gelatine besitzen die Uranoxydsalze[2]). So koaguliert Urannitrat in 10 proz. Lösung die Gelatine ebenso stark wie Eisensalze, Zusatz von Oxalat oder Zitrat verhindert die Koagulation, wie auch die Adsorption. Die in Urannitrat gebadete Gelatine bleibt zwar (in der verwendeten Schichtdicke) nicht deutlich gefärbt, gibt aber nach längstem Waschen mit Ferrozyankalium eine intensiv rot gefärbte Schicht. Wie bei den Eisensalzen läßt sich andererseits zu 10 ccm 10 proz. Urannitratlösung 20 ccm 10 proz. Gelatinelösung ohne Koagulierung oder Gerbung zumischen.

Eine außerordentlich stark gerbende Wirkung übt Goldchlorid. Auch Biltz[3]) zählt das Goldchlorid mit zu den Salzen, welche ein besonders starkes Fällungsvermögen für Hydrosole besitzen, indem sie kolloides Hydroxyd enthalten. Schon Lösungen von nur 1 Proz. $AuCl_3$ koagulieren Gelatinelösung vollständig und machen Gelatineschichten ganz unlöslich für Wasser bei Siedetemperatur. Als besonders starke Gerbungsmittel seien endlich noch die Salze des vierwertigen Ceroxyds erwähnt. Diese außerordentlich leicht hydrolytisch spaltbaren Salze koagulieren Gelatine sogar in stark saurer Lösung. So koaguliert eine Lösung von 10 Proz. Cerisulfat + 5 Proz. freie Schwefelsäure Gelatinelösung und macht trockene Schichten gänzlich unlöslich für siedendes Wasser.

Auch Kupfersalze werden von der Gelatine kräftig adsorbiert. Eine Koagulierung oder Gerbung findet nicht in merklichem Grade statt, doch bleiben in Kupferchlorid- oder Kupfersulfatlösungen gebadete Schichten bei längstem Waschen schwach gefärbt, Oxalate eliminieren das Kupfer leicht und vollständig.

---

1) E. Vogel, Eders Jahrb. f. 1889, S. 397; Vogel-König, Photochemie. 5. Aufl. Berlin 1906. S. 348.

2) Liesegang, Photochemische Studien. Leipzig 1894. Heft 1. S. 12.

3) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. XXXVII. Jahrg. 1904, S. 1113.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

Eine Hydrolyse der verdünnten (1 proz) Lösung zeigt sich beim Kochen wie auch beim Zumischen zur Gelatine, wenn auch in außerordentlich viel schwächerem Grade als bei den Eisensalzen. Durch Alkalien wird das adsorbierte Kupfer„salz“, dessen ursprüngliches Anion in der Schicht nur in äußerst geringen Spuren nachweisbar ist, deutlich intensiver gefärbt und verliert dann die Löslichkeit in Oxalat; es besteht also in allem eine Analogie zu der Eisengelatine.

Auch die bekannte Gerbung der Gelatine durch Kaliumpermanganat, z. B. beobachtet von Gaedicke[1]), beruht auf der Wirkung kolloiden Mangandioxydes. Mangandioxydgelatine spielt eine große Rolle bei der Herstellung lichthoffreier Platten. Sie wurde hierfür zuerst empfohlen von Oakley[2]), der einfach reine Gelatineschichten auf Glas in Permanganat badete, wusch und trocknete. Solche durch Baden hergestellte Schichten wirken ausgezeichnet als Lichthofschutz, haben aber den Nachteil, daß sie unlöslich gegerbt sind und daß man auf diese Weise keine gießbare Schicht herstellen kann.

Die Firma A. Lumière et ses fils in Lyon[3]) suchte deshalb eine Emulsion von Mangandioxyd herzustellen. Man versetzt eine Gelatinelösung mit Permanganat und erhitzt so lange, bis die vorübergehend infolge der Reduktion des Permanganates zu kolloidem Mangansuperoxyd durch die Gelatine entstehende koagulierte Masse wieder flüssig geworden ist.

Man erhält bei diesem Verfahren häufig gröbere flockige Ausscheidungen, die die Homogenität der Lichthofschutzschicht beeinträchtigen. Lüppo-Cramer[4]) empfahl daher die folgende Darstellungsmethode von Mangandioxydgelatine.

Zu 500 ccm Gelatinelösung (1 proz.) werden bei 40° der Lösungen zuerst 50 ccm 2 proz. Lösung von Kaliumpermanganat und dann 50 ccm 5 proz. Lösung von Manganosulfat zugefügt. Es entsteht sofort eine ganz gleichmäßige gelbbraune Emulsion, die noch mit 40 g Gelatine, in 150 ccm Wasser gelöst, vermischt, zum Erstarren ausgegossen und gewaschen wird. Derartige Schichten haben sich im Großbetriebe gut bewährt. Indessen möge hier noch auf eine eigenartige Reaktion aufmerksam gemacht werden, die bei derartigen

1) Eders Jahrb. 1899. S. 391.
2) Phot. Rundschau 1896, S. 320.
3) D. R. P. Nr. 206 338.
4) Koll.-Zeitschr. Bd. XIX (1916) S. 241.

Mangandioxydschichten unter Umständen in der Praxis sich störend bemerkbar machen kann[1]).

Badet man hochempfindliche, mit Mangandioxydunterguß versehene Trockenplatten einige Minuten lang in verdünnten Lösungen schwächerer Säuren, wie Zitronensäure, Weinsäure, Oxalsäure und Borsäure, so entsteht bei nachfolgender Entwicklung in Metolhydrochinon ein sehr starker Schleier. Diese Verschleierung tritt indessen nur dann ein, wenn die Konzentration der Säuren nicht zu hoch ist. Die 0,2 proz., auch noch die 0,02 proz. Lösung verschleierte sehr stark, während eine 2 proz. Lösung von Zitronensäure keinerlei Wirkung in diesem Sinne hatte. Auch stärkere Säuren, wie Salz- und Salpetersäure, aber auch Essigsäure verschleierten die mit Mangandioxyd untergossenen Platten nicht stärker als es diese Säuren auch ohne Unterguß tun. Die stärkeren Säuren, aber auch z. B. die Zitronensäure in größerer Konzentration (2 proz.) lösen vielmehr das Mangandioxyd auf, sobald sie durch die obere Schicht hindurchgedrungen sind. Es ist wohl wahrscheinlich, daß die schwächeren Säuren in nicht zu hoher Konzentration imstande sind, mit dem Mangandioxyd vorübergehend Wasserstoffsuperoxyd zu bilden, das ja eines der stärksten schleierbildenden Agenzien ist (s. S. 337).

Es ist gut, diese Reaktion zu beachten, wenn man Imprägnierungsversuche derartiger Platten mit sauren Agenzien vornimmt. Bei der Schleierbildung auf den Mangandioxydplatten durch Neol in Gegenwart von Safraninfarbstoffen (s. S. 345) kommt eine derartige Bildung von Wasserstoffsuperoxyd natürlich nicht in Frage, da hier der Schleier ja auch mit Manganoxydulsulfat erhalten wurde.

Von besonderem Interesse für die Photographie ist die Adsorption von Silbersalzen durch die Gelatine. Für die Versuche hierüber ist natürlich besonders auf die völlige Abwesenheit von Chloriden und anderen Salzen in der Gelatine zu achten, weshalb die mit der schon einmal gereinigten Gelatine überzogenen Glasplatten noch mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen wurden. Wegen der Lichtempfindlichkeit der Silbersalze wurde helles Tageslicht bei dem Arbeitsgang natürlich vermieden. Es zeigt sich, daß nach dem Baden in 2proz. Silbernitratlösung das Silbersalz

1) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte. II. Aufl. Leipzig 1922. S. 166.

durch Waschen aus der Schicht nicht mehr vollständig entfernt werden kann. Schon nach halbstündigem Waschen geht kein Silber mehr ins Waschwasser über und die Schicht gibt nach weiterem halbstündigen Waschen mit verdünnter Schwefelammoniumlösung dieselbe bräunlichgelbe Färbung, wie nach dem nur ½ Stunde geübten Auslaugen, so daß also, wie auch aus der photographischen Praxis bekannt, ein einstündiges Waschen bei der gewählten normalen Schichtdicke vollkommen genügt. Eine Gerbung der Gelatine durch Silbernitrat findet nicht statt. Wie andere Gelatineadsorptionsverbindungen läßt sich auch die des Silbernitrates durch Überführung in lösliche Komplexverbindungen „zerstören". Zwar sind die Oxalate oder Zitrate hierfür, wie vorauszusehen war, ungeeignet, doch bieten das photographisch so wichtige Thiosulfat, sowie auch Zyankalium, die Möglichkeit zur Überführung des adsorbierten Silbers in leicht auswaschbare Komplexe. Um bei diesen Versuchen gleichzeitig auch verschiedene photographische Fragen zu streifen, wurde der Arbeitsgang zunächst so gewählt, daß die Silberkomplexsalze zuerst für sich hergestellt und dann mit diesen die Gelatine behandelt wurde. 10 g Natriumthiosulfat (kristallisiert) wurde in 80 ccm Wasser gelöst und dazu 20 ccm Silbernitratlösung 10proz. gegeben. Es entsteht eine zwar ungetrübte, aber gelbgefärbte Lösung. Die in dieser Lösung gebadeten Platten gaben nach einstündigem Waschen mit Schwefelammoniumlösung eine deutliche Gelbfärbung, aber viel weniger stark als die in 2proz. Silbernitratlösung gebadeten Platten. Nach sehr langem Liegen in Wasser zeigten die mit Silberthiosulfatlösung behandelten Platten schon von selbst eine deutliche Gelbfärbung, ein Anzeichen, daß sich die Bildung von Silbersulfid, die sich auch in der verwendeten Lösung selbst nach einiger Zeit vollzieht, in der Gelatine eher geltend macht als die Entfernung der Lösung aus der Schicht. Auch wenn man die dreifache Menge an Thiosulfat in der oben angegebenen Lösung verwendet, gibt die gewaschene Platte mit Schwefelammonium eine allerdings äußerst schwache Gelbfärbung. Die Lösungen von Halogensilber in Thiosulfat sind nun an sich auffallend viel beständiger als die quantitativ gleich zusammengesetzten Lösungen bei Abwesenheit von Halogen. So bleibt die oben zuerst verwendete Lösung mit nur 10 g Thiosulfat vollständig klar, wenn man anstatt des Silbernitrates die äquivalente Menge frisch ausgefällten Bromsilbers in dem Thiosulfat löst. Daß Bromsilber mit Thiosulfat unter gewissen Verhältnissen

nicht einfach, wie man wohl angenommen hat[1]), die leicht zu Ag_2S zerfallende Verbindung $NaAgS_2O_3$ bildet, sondern daß eine komplexe Verbindung, die auch Brom enthält, hierbei entsteht, wies ich nach in einer Abhandlung[2]). „Über die Ursache der besonderen Wirkung des Thiosulfates im Eisenentwickler.“ Auch die mit jener vollkommen klaren Lösung von Bromsilber in Thiosulfat behandelte Gelatine ist durchaus nicht durch Waschen vom Silber zu befreien. Es ist dies prinzipiell wichtig, weil meistens angenommen[3]) wird, daß es beim Fixieren photographischer Schichten nur darauf ankomme, das Silbersalz in einen vollständig klar löslichen Thiosulfatkomplex überzuführen, um die Haltbarkeit der Bilder zu gewährleisten. Erst bei Verwendung von der dreifachen Menge Thiosulfat (also 30 g) zur Lösung des Bromsilbers bildet sich ein so fester Komplex, daß ein Zurückbleiben von Silberspuren kaum mehr nachweisbar ist. Beim Fixierprozeß der photographischen Schichten stehen ja auch im allgemeinen viel kleinere Silbermengen dem Fixiersalzquantum gegenüber als in den oben versuchten Lösungen; die Befunde sind aber immerhin insofern auch für die Photographie wichtig, als sie zeigen, daß ein zwar mit Silber angereichertes, aber doch noch völlig klares Fixierbad und eine völlig klare Fixierung der Schichten nicht nur wegen einer eventuellen Unlöslichkeit der Silbersalze, sondern auch wegen der Möglichkeit einer Adsorption der Silberverbindungen an die Gelatine ein völliges Auswaschen der Silbersalze nicht notwendig gewährleistet.

Die in 2proz. Silbernitratlösung gebadeten Gelatineschichten sind nach kurzem Baden in 10 proz. Thiosulfatlösung oder 2 proz. Zyankaliumlösung schon in 15—20 Minuten vollständig ausgewaschen, so daß keine Reaktion auf Schwefelammonium mehr

---

1) Bogisch, Photogr. Archiv 1895, S. 372.

2) Eders Jahrb. f. Photogr. 1906, S. 33.

3) Über den Fixierprozeß und das Auswaschen der photogr. Schichten vgl. Lumière und Seyewetz in Eders Jahrb. f. Photogr. 1903, S. 508; Haubenrisser, ebenda 1905, S. 73; Gaedicke, ebenda S. 4. Später erschien noch eine weitere Arbeit von Lumière und Seyewetz „Über die Ausnutzungsgrenze der Fixierbäder“ (Phot. Wochenbl. 1907, S. 69), welche auch über die Bedeutung des Halogenions bei den Silberthiosulfatverbindungen handelt. Eine neuere Arbeit über die Chemie des sauren Fixierbades liegt vor von S. E. Sheppard, F. A. Elliott und S. S. Sweet (Kodak-Berichte, Bd. VII [1923] S. 43. Neue Untersuchungen über das Fixieren veröffentlichte Phil. Strauß, Phot. Rundschau 1925), Nr. 9 bis 12.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

erfolgt, ebenso verhalten sich Brom- und Chlorsilbergelatineschichten.

Auch Quecksilberchlorid und Bleinitrat bleiben in einer mit Schwefelammonium leicht nachweisbaren Menge in der Gelatine völlig unauswaschbar zurück[1]). Koagulierung der flüssigen Gelatine erfolgt jedoch weder durch Quecksilberchlorid noch durch Bleinitrat, wenn auch, wie den photographischen Praktikern bekannt, die Gelatine beim Baden in Sublimat eine starke Härtung zeigt. Weder mit Thiosulfat noch mit Zyankalium gelingt es, einen hinreichend festen Komplex herzustellen, der das adsorbierte Metallsalz völlig aus der Schicht entfernen könnte. Auch die Jodide des Bleies und des Quecksilbers lassen sich aus Gelatineemulsion mittelst Thiosulfat nicht völlig entfernen, es bleibt bei Quecksilberjodid eine direkt sichtbare schwache Gelbfärbung beim „Fixieren" zurück, bei der fixierten Bleijodidplatte zeigt Schwefelammonium einen unauswaschbaren Rückstand an Blei.

Auch Baryumchlorid scheint einer geringen Hydrolyse durch Gelatine fähig zu sein. Nach dem Baden von Gelatineschichten in 10proz. Chlorbaryumlösung ließ sich zwar das Chlor leicht entfernen, doch gab die Schicht stets noch eine deutliche Reaktion auf Baryum. Es ist daher auch nicht verwunderlich, daß man die aus der Fabrikation der Gelatine stammenden letzten Spuren von Kalk durch einfaches Waschen nicht völlig entfernen kann, wie oben angegeben wurde.

Auch Alkalien, bzw. OH-Ionen, lassen sich nicht völlig aus der Gelatine auswaschen. Die Menge, die z. B. von Pottasche und Ammoniak in der Gelatine unauswaschbar zurückbleibt, ist offenbar sehr gering, doch zeigt die Gelatine nach stundenlangem Auswaschen stets alkalische Reaktion. Auch viele Trockenplatten-Sorten des Handels, die ich prüfte, zeigten nach Auflösung der Gelatineschichten deutlich alkalische Reaktion, die von dem bei der Emulsionsbereitung verwendeten Ammoniak herrührt.

Die im vorstehenden auch bei der Gelatine gefundene Bestätigung des allgemeinen Gesetzes, daß Kolloide durch ihr Adsorptionsvermögen chemische Zersetzungen von Salzen zustande bringen können (van Bemmelen[2]) u. a.), zeigt sich in

---

1) Nach H. W. Fischer und E. Brieger Koll.-Zeitschr. VIII (1910), S. 196) ist in Sublimatlösungen das Queksilberchlorid in Salzsäure und ein Kolloid hydrolytisch gespalten. Zusatz von NaCl verhindert diese Spaltung und es ist daher zu empfehlen, in allen Fällen, wo es angängig ist, der Sublimatlösung NaCl zuzufügen, um sie haltbarer zu machen. (Also auch bei der Negativverstärkung.)

2) Kolloid-Zeitschr. Bd. I, S. 49.

außerordentlich eklatanter Weise beim Eisenrhodanid. Fügt man zu einer 10 proz. Gelatinelösung tropfenweise die blutrote Lösung von E senrhodanid (gleiche Volumina 10 proz. Lösungen von Eisenalaun und Rhodanammonium gemischt), so wird an den Stellen der Berührung die Gelatine unter Bildung einer prächtig rubinroten Niederschlagsmembran koaguliert. Nach wenigen Minuten verschwindet die intensive Farbe und macht der rostbraunen des Eisenhydroxyds Platz.

Fügt man einerseits zu 100 ccm Gelatinelösung von nur 1%, andererseits zu 100 ccm Wasser erst 2 ccm Eisenalaunlösung und alsdann 2 ccm Rhodanammonium (10%), so ist die rein wässerige Lösung tief dunkelrot, die mit Gelatine nur hellrot Auch Eiweiß und Gummiarabikum zeigen diese Reaktion, Dextrin nur in geringem Maße. Fügt man den Lösungen mit organischen Kolloiden einige Tropfen Säure zu, so tritt auch bei diesen wieder die intensiv rote Farbe ein; die Koagulation der konzentrierteren Gelatinelösung wird auch durch Zusatz von wenig Schwefelsäure verhindert. Nach den Angaben von Claus[1]) wird beim Vermischen der konzentrierten Lösung von Eisenhodanid mit viel Wasser ebenfalls eine Zersetzung eingeleitet, indem sich das Eisensalz in Eisenoxyd und verschiedene Zersetzungsprodukte des Rhodans spaltet.

Die Dissoziation der Salze des Eisenoxyds mit starken Säuren durch die Kolloide zeigt sich also bei dem so viel unbeständigeren Rhodanid in noch viel ausgeprägterer Weise, indem die Abspaltung von Eisenoxydhydrosol aus dem Eisenrhodanid durch die Gelatine offenbar viel leichter von statten geht als bei Eisenchlorid und Eisenalaun.

In gleicher Weise sind vielleicht einige Gelatinekoagulationserscheinungen zu verstehen, die in den photographischen Prozessen, in welchen sie eine Rolle spielen, früher nicht richtig gedeutet sind. Wie bereits oben erwähnt, besitzt Ferrizyankalium nicht das geringste Gerbevermögen, ja es ist wohl auch vermöge der Festigkeit des Ferrizyankomplexes dasjenige Eisensalz, welches am allerwenigsten von den organischen Kolloiden adsorbiert wird. Da man aber bei den verschiedenen Tonungsverfahren und bei der Uranverstärkung ganz richtig beobachtete, daß die Gerbung z. B. durch Urannitrat bei gleichzeitiger Gegenwart von Ferrizyankalium viel energischer ist, schrieb man meistens auch dem Ferrizyansalz als solchem ein Gerbungsvermögen zu. Erst Sedlaczek hat in seiner oben zitierten Studie (S. 22 u. a.) darauf aufmerksam gemacht, daß Ferrizyankalium an sich nicht koagulierend wirkt, daß dieses Salz aber die Fällung von Gelatine z B. durch Urannitrat wie auch durch Aluminium- und Eisensalze unterstützt. Daß auch eine Zersetzung dieser Schwermetallferrizyanide durch die organischen Kolloide erfolgt, kann man deutlich bei Gummiarabikum beobachten, das bei diesem Vorgange nicht koaguliert. Die entsprechend verdünnte hellbraune Lösung von Ferrizyaneisenoxyd (d. h. gleiche Volumina von Eisenalaun und Ferrizyankalium) wird nämlich bei Zusatz von 10 proz. Gummilösung rein grün. Bei Gelatine erfolgt die Koagulation selbst von 1 proz. Lösung durch Ferrziyankalium + Eisensalz in solch klumpigen Massen, daß eine Auswaschung des Niederschlages untunlich ist. Die Versuche wurden deshalb mit gegossenen Gelatineschichten weiter fortgeführt. Badet man Gelatineschichten in Lösungen von je 1% Ferrizyankalium und Eisenalaun, so geht die grüne

1) Graham-Otto, Ausführl. Lehrb. d. anorgan. Chemie 1886, 4. Abt., S. 634.

Farbe des Ferrizyankaliums nach 1 Stunde langem Waschen völlig verloren und macht einer schwachgelben Färbung Platz, die aber geringer ist als nach gleicher Behandlung mit nur Eisenalaun. Auch die Schwefelammonium-Reaktion zeigt, daß trotz der viel stärkeren ursprünglichen Gerbung durch das Ferrizyaneisenoxyd die Schicht nach dem Auswaschen unter gleichen Bedingungen doch weniger Eisen zurückhält, als die durch Eisenalaun allein gehärtete Schicht. Gleiche Verhältnisse wurden beim Behandeln mit Urannitrat und Ferrizyankalium beobachtet. Der Vorgang ist bei der Spaltung dieser Ferrizyanidverbindungen durch die Gelatine also nicht ganz so klar wie bei der Wirkung der Kolloide auf das Eisenrhodanid. Gelatineschichten, die in Eisenrhodanid (je 1% Eisenalaun und Rhodanammonium) gebadet wurden, behalten beim Waschen nur einen Moment die blutrote Farbe des Eisenrhodanids und zeigen schon nach kurzem Waschen dieselbe schwache gelbe Farbe wie nach der Behandlung mit Eisenalaun, auch die Schwefelammoniumprobe weist auf ungefähr gleichen Gehalt an gebundenem Eisen.

Das Verhalten der Ferrizyanide des Eisens und des Urans bei der koagulierenden Wirkung auf die Gelatine scheint darauf hinzudeuten, daß das eigentlich gerbende Agens hier wieder nur die kolloiden Oxyde der Metalle sind und daß die Überführung in die Ferrizyanide (wie bei dem Eisenrhodanid) nur vorübergehend und indirekt die Bildung des kolloiden Metalloxyds unterstützt. So wird wie bei der Wirkung der einfacheren Eisensalze, der Alaune usw. die Gerbung der Gelatine durch die Ferrizyanide des Eisens und des Urans usw. durch Säuren sowie auch durch Oxalate, Zitrate usw. verhindert. Andererseits bewirkt die Gegenwart von Ferrizyankalium auch dann die Koagulierung der Gelatine durch Eisen- und Uransalz, wenn diese Salze in so hoher Konzentration und in so großem Überschusse im Verhältnis zur Gelatine vorhanden sind, daß dieselben, wie wir oben sahen, für sich allein keine koagulierende Wirkung mehr ausüben.

Die Wirkung der Säuren, speziell der Essigsäure, bei der Uranverstärkung ist lange bekannt. Der Zusatz von Essigsäure wurde wohl zuerst von E. Vogel[1]) empfohlen. Die Zusätze von organischen Salzen sind ebenfalls in praktischen Vorschriften vielfach empfohlen worden. So verwendet Srna[2]) bei der Eisenblautonung oxalsaures Ammon, Namias[3]) ebenfalls Ferridoxalat. Für die Tonung mit Ferrizyankupfer, welches unlöslich ist, verwendet Namias[4]) ebenfalls die lösliche Komplexverbindung mit Oxalaten oder Tartraten, Ferguson, Eder[5]) und Clerc[6]) zu gleichen Zwecke Kaliumzitrat.

Systematisch untersucht hat die Wirkung der Komplexverbindungen in den Tonungsverfahren mit Ferrizyaniden zuerst Sedlaczek in seinem mehrfach erwähnten Buche. Abgesehen von dem großen Einfluß auf die Gerbung der Gelatine üben die Oxalate, Zitrate usw. einen großen Einfluß auf den Verlauf der Tonung, doch fügen sich diese Dinge nicht in den Rahmen des vorliegenden Kapitels[7]).

---

1) Eders Jahrb. f. 1889, S. 397, auch Photogr. Mitt. 35. Jahrg. 1898, S. 1.

2) Eders Jahrb. f. 1894, S. 415.

3) Phot. Korr. 1894, S. 323.

4) Phot. Korr. 1901, S. 216.

5) Phot. Korr. 1900, S. 171.

6) Archiv f. wiss. Photogr. Bd. II, S. 27.

7) Hierüber habe ich eine Untersuchung publiziert im „Atelier d. Photogr.“ 1907, Heft 5.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die koagulierende resp. gerbende Wirkung der Metalloxyde im Hydrosolzustand ist, wie bekannt, nicht allein bei der Gelatine zu konstatieren, sondern auch andere organische Kolloide verhalten sich ähnlich. Bezüglich der auffallenden Hydrolyse z. B. der Eisensalze beim bloßen Mischen mit dem Kolloid verhalten sich Gummiarabikum und Eiweiß ganz ähnlich. Eine Gerbung durch Alaune bis zur Unlöslichkeit in siedendem Wasser tritt bei Gummi erst beim Eintrocknen ein. Auch das Unlöslichwerden der mit Bichromat imprägnierten Kolloide, sei es durch Licht, oder freiwillig im Dunkeln, ist eine auch dem Gummi und dem Eiweiß [1]) zukommende Eigenschaft und auch bei diesen Gerbungserscheinungen wirken die Oxalate usw. ganz wie bei Gelatine.

Es wurde schon oben erwähnt, daß das bei der Kupfertonung photographischer Bilder verwendete Ferrizyankupfer ein unlöslicher Körper ist. Aus der Angabe von Sedlaczek [2]), daß das Ferrizyankupfer unter gewissen Bedingungen eine Lösung ergab, „die sich nicht filtrieren läßt", ließ sich die Vermutung schöpfen, daß das Ferrizyankupfer als Kolloid darstellbar ist. In der Tat erhielt ich ein unverkennbares Hydrosol des Ferrizyankupfers, wenn ich zu 15 ccm 10 proz. Kupfervitriollösung verdünnt mit 100 (oder auch nur 20) ccm Wasser 20 ccm 10 proz. Ferrizyankalium, verdünnt mit den gleichen Wassermengen, zugab. Dieses Hydrosol ist einige Tage lang beständig, flockt durch Elektrolyte aus, und ist in Kaliumoxalat zu einer grünen Flüssigkeit löslich. Gelatine wird durch das kolloide Ferrizyankupfer zwar nicht eigentlich koaguliert, gießt man aber die mit dem Ferrizyankupferhydrosol vermischte Gelatine aus Glasplatten aus, so beobachtet man bald eine Ausscheidung des braunen Cupriferrizyanids in Flocken. Die vielfachen Analogien zwischen den Ferrizyaniden des Kupfers, des Eisens und des Urans ließen es als möglich erscheinen, daß die letztgenannten beiden Ferrizyanide auch als Hydrosol existenzfähig sein könnten. Allerdings bildet sich ein kolloides Uranferrizyanid, wenn man in relativ konzentrierter Lösung arbeitet, z. B. zu 5 ccm 10 proz. Urannitratlösung 2 ccm 10 proz. Ferrizyankaliumlösung zufügt. In den ersten 2 Minuten erscheint diese braunrote Lösung völlig klar, sie wird dann opalisierend und zusehends dichter bis zur völligen Undurchsichtigkeit in einer Schicht von etwa 1 cm Dicke. Merkwürdig verhält sich dieses Hydrosol des Uranferrizyanides beim Verdünnen mit Wasser. Fügt man zu der oben angegebenen Menge der kolloiden Lösung 100 ccm Wasser, so bleibt die Flüssigkeit nur wenige Minuten hellbraun opalisierend, dann klärt sie sich völlig und nimmt dieselbe gelbe Farbe an [3]), als wenn man die Lösung von vorneherein in dieser Verdünnung herstellt, wobei der Hydrosolzustand nicht eintritt. Die konzentrierte Lösung des Uranferrizyanides koaguliert beim Eingießen in 10 proz. Gelatinelösung diese in prächtigen schlauchartigen Gebilden Vgl. auch S. 99.

Wenn also auch ein Hydrosol des Ferrizyanurans existenzfähig ist, so scheint doch die koagulierende Wirkung des Gemisches seiner Komponenten in der größeren Verdünnung ebenso wie beim Eisenferrizyanid eher in der oben im Anschlusse an das Verhalten des Rhodanides angedeuteten Weise erklärt werden zu müssen.

Weitere kolloide Ferro- und Ferrizyanide von größerer Beständigkeit als die eben erwähnten zeigen durchgehends eine außerordentlich stark koagulierende Wir-

1) Vgl. Namias, Eders Jahrb. f. 1906, S. 25.

2) a. a. O., S. 62.

3) Es erscheint dies ähnlich dem Verhalten der von Buchner (Kolloid-Zeitschr. Bd. I, S. 143) dargestellten kolloiden Modifikation des Baryumsulfates.

kung auf die Gelatine. Alle diese Körper, unter denen das Ferrozyankupfer wegen seiner Fähigkeit zur Bildung von Niederschlagsmembranen in rein wässeriger Lösung durch Traube[1]) zuerst bekannt geworden ist, bilden bei ihrer Entstehung innerhalb 10 proz. Gelatinelösung prächtige Körper in den bekannten „Myelinformen", am schönsten, wenn man sowohl die Lösung des Ferrizyankaliums oder des Ferrozyankaliums als auch die des Metallsalzes mit Gelatine versetzt Genauer studiert hat die Vorgänge und die Formen dieser Niederschlagsmembranen Quincke[2]) in seinen wertvollen Arbeiten „Über unsichtbare Flüssigkeitsschichten und die Oberflächenspannung flüssiger Niederschläge bei Niederschlagsmembranen, Zellen, Kolloiden und Gallerten", ferner „Niederschlagsmembranen[3]) und Zellen in Gallerten oder Lösungen von Leim, Eiweiß und Stärke". S. hierzu S. 99.

Bei der Bildung der Niederschlagsmembranen zeigt sich wegen der Kompliziertheit dieser Gebilde der Einfluß auf die Gelatine nicht in so deutlicher Weise wie wenn man die Bildung dieser Körper in einer erstarrten Gallerte vornimmt. Man badet entweder bereits gegossene Gelatineschichten der Reihe nach in den beiden Bädern oder gießt eine mit dem einen Salze versetzte Gelatinelösung auf Glas und badet die erstarrte Gallerte in der zweiten Lösung.

Die Bildung der Ferrozyanide des Eisenoxyds, des Urans, des Kupferoxyds, des Silbers und des Quecksilbers wie auch der Ferrizyanide (soweit dieselben existieren) innerhalb der Gallerten hat eine starke Gerbung der Gelatine, meist bis zur momentanen völligen Unlöslichkeit derselben in kochendem Wasser, zur Folge. Ferro- und Ferrizyanblei bewirken keine Gerbung. Schon die wie bei der Reifung einer Silberhalogenidgelatine eintretende Bildung eines undurchsichtigen Niederschlages von Ferrozyanblei in der Gallerte unterscheidet diesen Körper augenfällig von den durchsichtigen Schichten der offenbar kolloiden, ebenfalls ungefärbten Ferrozyanide des Silbers und des Quecksilbers. In der Tat bilden auch, wie schon Lottermoser[4]) gezeigt hat, sowohl das Ferrozyanid wie das Ferrizyanid des Silbers ziemlich beständige Hydrosole, während die analogen Bleisalze hierzu nicht befähigt sind. Auch Quecksilberferrozyanid erhielt ich als gelblich weißes Hydrosol, welches allerdings, wahrscheinlich wegen seiner rein chemischen Zersetzlichkeit, nur kurze Zeit beständig ist. Die gerbende Wirkung der Ferro- und Ferrizyanide der Schwermetalle auf die Gelatine beruht also auf demselben Prinzip wie die der hydrolytisch spaltbaren Salze, die den Ausgangspunkt dieser Untersuchung bildeten. In allen Fällen ist ein kolloider Körper erforderlich, um die Gerbung der Gelatine zu bewerkstelligen.

Von allen diesen Arten der Gerbung unterscheidet sich eine Reihe von Koagulations- oder auch Gerbungserscheinungen bei der Gelatine dadurch, daß dieselben nur vorübergehend (reversibel")

---

1) Arthur Müller, Die Theorie der Kolloide, Leipzig und Wien 1903, S. 38.

2) Annalen der Physik, 4. Folge Bd. 7; 1902, S. 647 u. f.

3) Annalen der Physik, 4. Folge Bd. 11; 1903, S. 459 u. f. Siehe auch Bechhold und Ziegler, Kolloid-Zeitschr. Bd. I, S. 157.

4) Lottermoser, Journal f. prakt. Chemie, Neue Folge, Bd. 72, 1905, S. 50.

sind. Auch für diese Erscheinung finden wir ein Beispiel in der Photographie, nämlich in der „Gerbung" der Gelatine durch das „saure Fixierbad". Sie wurde schon 1890 von Lainer[1]) beobachtet, der zuerst die Ansäuerung des zum Fixieren photogr. Platten verwendeten Thiosulfates empfahl. Lainer verwendet hier als Zusatz zum Fixiernatron eine Lösung von Natriumsulfit, die er mit Salzsäure ansäuert und gibt an, daß dieses Bad „zusammenziehend auf die Gelatineschicht wirke und die Alaunbäder überflüssig mache".

Badet man Gelatineschichten a) in einer Lösung von 100 ccm 25 proz. Natriumthiosulfat, b) in a) + 20 ccm 20 proz. Kaliummetabisulfit, c) in der Lösung wie b), die aber mit einigen Tropfen Schwefelsäure angesäuert wurde, so zeigt sich die Gelatine in c) stark gegerbt, nicht aber in a) und b). Erwärmt man die Gelatine mit den Lösungen, so tritt bei a) und b) glatte Auflösung ein, während c) unlöslich bleibt. Sowie man aber die mit Lösung c) behandelten Schichten auch nur oberflächlich abwäscht, so hört die Gerbung auf. Auch bei stärkerer Verdünnung mit Wasser wirkt c) nicht gerbend mehr. Diese Art Gerbung durch das saure Fixierbad ist also nur eine vorübergehende, die nur in Gegenwart der ziemlich konzentrierten Salzlösung bestehen bleibt und die deshalb auch in keiner Weise eine Alaungerbung ersetzen kann, wie Lainer anzunehmen scheint.

Die Wirkung des angesäuerten Thiosulfates auf die Gelatine ist nur ein Spezialfall der bekannten „entmischenden" Wirkung von konzentrierten Salzlösungen auf Gelatine und andere organische Kolloide, wie sie u. a. Wolfgang Pauli[2]) in seinem Vortrage auf der 78. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte „Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie", ferner Zacharias[3]) und Sadikoff[4]) beschrieben haben. Die große Wirkung des Ansäuerns des photographischen Fixierbades im besonderen stellt eine Analogie zu der von Sadikoff gefundenen Ausfällung der Lösungen von Gelatine in konzentrierten Salzlösungen durch Säuren dar. Es seien hier in Kürze auch meine eigenen Versuche hierüber registriert.

1) Eders Jahrb. f. Photogr. 1890, S. 245.

2) Pauli, Beziehungen der Kolloidchemie zur Physiologie, Leipzig bei Joh. Ambros. Barth 1906, S. 15 u. a.; auch referiert Kolloid-Zeitschr. Bd. I, Heft 4, S. 103.

3) Kolloid-Zeitschr. Bd. I, Heft 5, S. 138.

4) Kolloid-Zeitschr. Bd. I, Heft 6, S. 182.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

In 100 ccm 50proz. Bromkaliumlösung löst sich in der Kälte 20g trockene Gelatine in kurzer Zeit auf[1]). Diese Lösung wird durch einige Tropfen Säure (HCl, HNO_3, H_2SO_4, wie auch Essigsäure) in weißen Flocken völlig gefällt. Rhodanammonium löst Gelatine noch rascher, durch Säuren tritt aber keine Fällung ein. Auch Chlorammonium löst Gelatine in großer Menge. Die Lösung wird von Mineralsäuren, nicht aber von Essigsäure, gefällt. Ebenso verhält sich Kochsalzlösung, ähnlich auch Salpeterlösung. Thiosulfat hat auch in neutraler Lösung kein Lösungsvermögen für Gelatine. Beim Erwärmen mit einer 50proz. Natriumthiosulfatlösung bildet Gelatine eine schmierig-klumpige Masse, die sich nicht mit der Salzlösung mischt. Gelatinelösung (10proz.) wird aber von neutralem Thiosulfat nicht gefällt, wohl aber, wenn man schwach ansäuert; es zeigt sich also auch in dieser Weise der Effekt des „sauren Fixierbades".

Direkt ausgefällt wird Gelatinelösung von Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, ebenso von stärkeren Lösungen von Sulfit, Pottasche[2]) und Natronlauge. Auch auf trockene oder gequollene Gelatineschichten üben diese Lösungen eine stark gerbende Wirkung aus; das Sulfat besonders bei Zusatz einer geringen Säuremenge. Alle diese Agenzien üben ihre gerbende Wirkung aber nur in konzentrierten Lösungen aus; sowie man die Wassermenge beträchtlich erhöht, oder die großen Salzmengen durch Waschen aus der Schicht entfernt, tritt wieder die normale leichte Löslichkeit der Gelatine ein. Diese Art Koagulation oder Gerbung hat also offenbar mit der durch Vereinigung mit Hydrosolen nichts zu tun. Praktisch verwendet wird ein Zusatz von etwa 10 % Glaubersalz im Entwickler für tropische Klimate (Bunel).

Mit der zuletzt beschriebenen Art von Gerbung der Gelatine erfolgt auch eine häufig, d. h. unter geeigneten Bedingungen, direkt sichtbare Kontraktion des Gelgefüges, die ebenso wie die rasche Entwässerung eines photographischen Negativs durch Alkohol[3]), nur durch die von Bütschli erwiesene Mikrostruktur

1) Jodkalium wirkt noch rascher.

2) Konzentrierte Pottaschelösung kann man daher unter gewissen Vorsichtsmaßregeln zum raschen Trocknen von Negativen verwenden (Lumière und Seyewetz, Photogr. Wochenbl. 1912, S. 181; Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1912, S. 897; O. Mente, ebenda S. 749).

3) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. Dresden 1908. S. 29.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

der Gelatine erklärt werden kann. Es ist die den Photographen bekannte Erscheinung des „Schwitzens“ der Negative, wenn man dieselben, ohne das Fixiersalz erst auszuwaschen, trocknen läßt. Noch deutlicher und ganz besonders instruktiv ist die zusammenziehende Wirkung von Alaunbädern auf die Negativschichten. Hierüber hat wohl zuerst Gaedicke[1]) Untersuchungen angestellt. Gaedicke geht von der in der Weißgerberei verwendeten Methode der Gerbung aus, bei der ein Gemisch von Alaun und Kochsalz benutzt wird. Gaedicke findet, daß auch zur Gerbung von photographischen Gelatineschichten die Anwendung von Kochsalz im Alaunbade unbestreitbare Vorteile hat. Bei diesen seinen höchst interessanten Studien machte Gaedicke die Beobachtung, daß die Gerbebäder eine so starke Zusammenziehung der Gelatine bewirken, daß diese beschlägt, indem die Flüssigkeit in äußerst feinen Tröpfchen, die sich teilweise zu größeren Tropfen vereinigen, herausgepreßt wird. Der Forscher bemerkt hierzu: „Das Austreten von Flüssigkeitstropfen aus der Gelatine ist eine merkwürdige Erscheinung, die an eine Funktion lebender Wesen erinnert, wie auch die plötzliche Kontraktion und Wiederausdehnung in der Alaunlösung. Es macht hiernach den Eindruck, als bilde die Gelatine mit Wasser keine eigentliche Lösung, sondern nur eine sehr stark aufgequollene, schwammige Masse.“

Es wurde oben beschrieben, daß die eigentliche Gerbung der Gelatine meistens auf einer Vereinigung derselben mit Hydrosolen der verschiedensten Art beruht. Die Gelatine bewirkt bei diesem Vorgange in den meisten Fällen eine mehr oder weniger weitgehende hydrolytische Spaltung der zur Gerbung verwendeten Salze und auch in denjenigen Fällen, in denen keine eigentliche Gerbung in die Erscheinung tritt, vereinigt sich das kolloide Oxyd zu einer festen Adsorptionsverbindung mit dem Leim. Bei der Behandlung der Gelatine mit löslichen Silbersalzen tritt z. B. zwar eine erhebliche Adsorption, aber keine eigentliche Gerbung ein. Offenbar ist die hydrolytische Spaltung des Silbersalzes nicht weitgehend genug, denn Silberoxyd in kolloider Form übt sehr wohl die ganz typischen Gerbewirkungen aus.

Das Gel des Silberoxyds entsteht bekanntlich als Zwischenprodukt bei der Darstellung des kolloiden Silbers nach Carey Lea unter Anwendung von Dextrin und Natronlauge. Lottermoser[2]) beschreibt auch, daß er durch Reduktion von Silbernitrat in alkalischer Gelatinelösung zunächst das Hydrosol des Silberoxyds erhielt, eine Flüssigkeit von schmutzigbrauner Farbe, welche

1) Eders Jahrb. f. 1896, S. 281.
2) Journ. f. prakt. Chemie N. F. Bd. 71 (1905), S. 301.

durch Reduktionsmittel, z. B. Traubenzucker, in das Silberhydrosol überging. Eine Koagulation der Gelatine durch das intermediär gebildete Silberoxyd-Hydrosol scheint Lottermoser hierbei nicht beobachtet zu haben, wohl weil die Konzentration seiner Lösungen zu gering war. Ich habe nun bei Versuchen zur Herstellung von Gelatine-Emulsionen der Oxyde des Silbers und des Quecksilbers für photographische Zwecke bereits 1903 [1]) beschrieben, daß die durch Alkalien innerhalb einer Gelatinelösung hergestellten Oxyde der genannten Metalle eine völlige Koagulation des Leimes zur Folge haben. Auch erstarrte Gelatineschichten kann man bis zur völligen Unlöslichkeit in siedendem Wasser gerben, wenn man in ihnen Silberoxyd herstellt. Setzt man zu 50 ccm 10 proz. Gelatinelösung 1 ccm 10 proz. Natronlauge, begießt mit dieser Lösung Glasplatten und badet die erstarrten Schichten in 5 proz. Silbernitratlösung, so entsteht eine weiß opalisierende Schicht, die sich sofort stark gehärtet anfühlt und die sich in diesem Zustande nicht in siedendem Wasser löst. Beim Erwärmen einer solchen Silberoxyd-Gelatineschicht in Wasser tritt zuerst eine starke weiße Trübung ein. Erst bei längerem Erhitzen wird das weiße kolloide Silberoxyd zu dem dunklen Silberhydrosol reduziert und alsdann tritt auch Lösung der Gelatine ein.

Bei der Gerbung der Gelatine durch das Silberoxyd-Hydrosol spielt ein gewisser Überschuß von löslichem Silbersalz dieselbe wichtige Rolle, wie bei der von mir a. a. O. geschilderten festen Vereinigung der Gelatine mit den Oxydhydrosolen des Eisens, der Tonerde, des Chroms usw. Wenn man der Gelatineschicht zuerst Silbersalz einverleibt und dann durch Baden in stark verdünnter Natronlauge die Herstellung des Silberoxyds vornimmt, so verhindert der unvermeidliche Alkaliüberschuß den Eintritt der Gerbung, ja selbst wenn man aus der mit Silbersalzüberschuß gegerbten Schicht durch bloßes Baden in Wasser das lösliche Silbersalz entfernt, hört die Gerbung auf; sie erscheint aber wieder, sobald man wieder eine geringe Silbersalzmenge zufügt. Offenbar ist Ladung wesentlich.

Ein ganz unvergleichlich stärkeres Gerbungsmittel für Gelatine als das infolge seiner leichten Reduzierbarkeit so unbeständige Silberoxyd ist das Silbersuperoxyd. Dasselbe bildet sich als Kolloid in der photographischen Praxis beim Abschwächen der Negative mit den Persulfaten [2]). In wäßriger Lösung bildet sich kolloides Silbersuperoxyd von allerdings sehr geringer Beständigkeit, wenn man äquivalente Mengen von Silbernitrat und Ammoniumpersulfat in 1—2 proz. Lösungen mischt. Es entsteht eine stahlblau gefärbte Lösung, die sich nach kurzer Zeit unter Sauerstoff-Entwicklung zersetzt. Übergießt man gequollene Gelatineschichten (auf Glas) mit einer Mischung von 20 ccm Silbernitratlösung (10%) + 50 ccm Persulfatlösung (2,5%), so wird die Gelatine momentan bis zur völligen Unlöslichkeit in siedendem Wasser gegerbt und färbt sich dabei schwach gelblich. Die zum Gerben verwendete Lösung trübt sich bald unter Ausscheidung von schwarzem Silbersuperoxyd, welches sich unter starker Gasentwicklung in Ammoniak klar löst. Die Gerbung der Gelatine durch das kolloide Silbersuperoxyd tritt auch ein, wenn man die Gelatine mit Silbernitrat zuerst erstarren läßt und dann in Persulfat badet, ebenso beim umgekehrten Verfahren.

---

1) Eders Jahrb. f. Photogr. 1903, S. 39.

2) Vgl. Lüppo-Cramer, „Wissensch. Arb. auf d. Gebiete d. Photogr.“, Halle 1902, S. 56. Über den eigentümlichen Mechanismus bei der Persulfat-Abschwächung s. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1914, S. 241 u. 301. Dieses Buch S. 361.

Es lassen sich auch Gelatineschichten mit größerem Gehalte an Silbersuperoxyd herstellen, indem man z. B. zu 50 ccm 10 proz. Gelatinelösung erst 4 ccm 2,5 proz. Persulfatlösung und dann 1,5 ccm 10 proz. Silberlösung zufügt. Diese Mischung bleibt einige Zeit flüssig, so daß man Glasplatten gleichmäßig damit begießen kann. Nach 5—10 Minuten koaguliert jedoch die Mischung zu einer starren Gallerte, die sich nicht mehr umschmelzen läßt. Beim Erhitzen in siedendem Wasser färbt sich die Silbersuperoxyd-Gelatine langsam braun, doch tritt eine Verflüssigung erst nach etwa einstündigem Kochen ein, indem sich wiederum auch kolloides Silber bildet.

Die Verbindung des Silbersuperoxydes mit der Gelatine ist von ganz auffallender Beständigkeit. Die gelb gefärbten Schichten werden durch Baden in Natronlauge, Ammoniak, Thiosulfat, Zyankalium (10 proz. Lösungen) in ihrer Widerstandsfähigkeit nicht beeinflußt, selbst 10 proz. Schwefelsäure hebt die Gerbung nicht auf. Erst Erwärmen mit stärkeren Säuren zerstört den Kolloidkomplex. Behandelt man die Schichten mit Metol-Soda-Entwickler, so geht die gelbe Färbung in eine dunkle über. Das Superoxyd wird durch die Behandlung aber nur teilweise zu Silber reduziert, denn starke Salpetersäure (1 Vol. HNO_3 sp. G. 1,4 + 1 Vol. Wasser) beseitigt zwar die Dunkelfärbung, hebt aber nicht die Gerbung auf. Auch vorherige Belichtung der Schichten bis zur Dunkelfärbung ändert an diesem Verhalten nichts.

Genau wie die mit der Mischung von Silbersalz + Persulfat behandelte Gelatine verhalten sich photographische Negative, die man bis zur völligen Herauslösung des reinen Silbers mit Ammoniumpersulfat abgeschwächt hat. Die zur Einleitung des Abschwächungsvorganges erforderliche schwache Ansäuerung mit Schwefelsäure stört den Gerbungsprozeß nicht. Mit Persulfat „entsilberte" Negative sind nicht nur gegen siedendes Wasser, sondern auch gegen die oben aufgezählten Agentien ebenso widerstandsfähig wie die mit Silbersuperoxyd in der Masse hergestellten Schichten. Die bei der Entsilberung eines Negativs zurückbleibende Adsorptionsverbindung von Silber mit Bromsilber, gewissermaßen auch ein Photobromid[1]), spielt bei der Gerbung keine Rolle, denn auch, wenn man dieses durch Baden in 10 proz. Zyankaliumlösung zerstört, bleibt die Gerbung bestehen.

Der Vollständigkeit wegen sei noch erwähnt, daß Ammoniumpersulfat an sich keinerlei gerbende Wirkung auf die Gelatine ausübt, sondern daß im Gegenteil Persulfat sogar die Gelatine verflüssigt[2]), weshalb Namias[3]) auch der Persulfatlösung Alaun zuzusetzen empfahl[4]).

Die starke Wirkung des Silbersuperoxydes auf organische Kolloide äußert sich in besonders auffälliger Weise auch darin, daß es sogar Gummiarabikum, dessen Vereinigung mit den Oxyden des Chroms usw. bekanntlich erst nach dem Eintrocknen in die Erscheinung zu treten pflegt, bereits in flüssigem Zustande koaguliert. Allerdings ist es hierbei notwendig, in recht konzentrierten Lösungen zu arbeiten. Setzt man zu 20 ccm einer 25 proz. Lösung von Gummiarabi-

---

1) Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Probleme, Halle 1907, S. 95 u. a. Koll.-Ztschr. Bd. II, S. 103 u. f.

2) Vgl. Lüppo-Cramer, Wissensch. Arb., S. 59.

3) Eders Jahrb. f. Photogr. 1901, S. 165.

4) Über die verwandte interessante Reliefbildung auf Negativen durch Wasserstoffsuperoxyd s. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1911, S. 466 u. 608.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

kum 5 ccm 10 proz. Silbernitrat und dann 2 ccm einer 25 proz. Persulfatlösung, so bildet sich nach einigen Minuten eine fast farblose, nicht mehr fließende Gallerte. Erst nach langem Stehen tritt unter weitergehender Zersetzung zu Silberhydrosol eine Verflüssigung der Masse ein.

Auch die Oxyde des Quecksilbers und des Kupfers gerben die Gelatine bis zur völligen Unlöslichkeit. 50 ccm 10 proz. Gelatinelösung wurden mit 1 ccm 10 proz. Natronlauge versetzt und die erstarrten Schichten in 5 proz. Lösungen von Sublimat bezw. Kupfervitriol gebadet. Besonders die auf diese Weise mit Quecksilberoxyd imprägnierten Schichten zeichnen sich durch eine ganz außerordentliche Härtung aus, sie zeigen auch beim Erwärmen in Wasser die bei Silberoxyd oben erwähnte intensive Weißfärbung. Die Kupferoxyd-Gelatine ist grün gefärbt. Durch das Auswaschen der überschüssigen Salze wird die Gerbung durch die Oxyde des Quecksilbers und des Kupfers nicht aufgehoben, wohl aber bei der Behandlung mit Alkalien, und wie beim Silberoxyd kommt deshalb eine Gerbung auch gar nicht zustande, wenn man die Gelatine erst mit dem Metallsalz und dann mit dem Alkali behandelt.

Bleioxyd, in analoger Weise wie die eben erwähnten Oxyde in Gelatine hergestellt, übt keinerlei gerbende Wirkung aus, Eisenoxydul koaguliert hingegen deutlich, wenn man z. B. zu 100 ccm 10 proz. Gelatinelösung erst 10 ccm einer konzentrierten Eisenvitriollösung und dann verdünnte Natronlauge langsam zufügt. Bei einigem Erwärmen und Schütteln der Masse tritt jedoch wieder eine homogene Verteilung ein.

Während Gelatine zwar durch Silberoxyd, nicht aber durch Silbernitratlösung gegerbt wird, wird bekanntlich Eiweiß schon durch Silbernitratlösung völlig koaguliert. Der Koagulationsprozeß des Eiweißes durch Silbersalze spielt bei der Herstellung des photographischen Albuminpapieres eine Rolle. Von großer Bedeutung für die Verwendbarkeit des sogenannten Silberalbuminates in photographischen Schichten ist der Umstand, daß die Adsorptionsverbindung des Silberoxydes mit dem Eiweiß nicht, wie bei der Gelatine, durch Thiosulfat zerstört wird, sondern daß die Unlöslichkeit der mit Silbersalz koagulierten Eiweißschichten bestehen bleibt, wenn man den Fixierprozeß vornimmt. Zu den Versuchen hierüber wurde frisches Hühnereiweiß zunächst auf Glasplatten eingetrocknet, die Schichten alsdann einige Minuten in 10 proz. Silbernitratlösung gebadet, nach dem Auswaschen 10 Minuten lang mit 10 proz. Natriumthiosulfatlösung behandelt und dann 2 Stunden lang mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Die Schichten geben dann mit Schwefelammoniumlösung starke Braunfärbung, ein Beweis, daß das Thiosulfat das Silberoxyd aus der Eiweißkolloidverbindung nicht zu eliminieren vermag, während dies bei der Gelatine mit Leichtigkeit gelingt. Es bleibt also in jedem Albuminpapier, auch nach gründlichstem Fixieren und Waschen, ein gewisses Quantum Silberoxyd in einer immerhin relativ reaktionsfähigen Form zurück. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, daß das bekannte rasche Vergilben der Albuminbilder nicht allein dem im Eiweiß gebundenen Schwefel, den H. W. Vogel[1]) allein für das Vergilben verantwortlich machen wollte, zuzuschreiben ist, sondern daß auch das adsorbierte Silberoxyd hierbei eine Rolle spielen kann.

---

1) Vgl. Eders Jahrb. f. Photogr. 1896, S. 207.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Von Interesse erscheint es auch, daß mit Thiosulfat behandelte „Silberalbuminat"-Schichten durch Behandlung mit photographischen Entwicklern nicht an Festigkeit einbüßen und daß das fest adsorbiert bleibende Silberoxyd in dem Kolloidkomplex nicht reduziert wird. Badet man die noch nicht mit Thiosulfat behandelten Silberalbuminatschichten in Metol-Soda, so tritt zwar eine starke Dunkelfärbung ein, aber die Albuminschicht bleibt unlöslich, ein ähnliches Verhalten, wie es die mit Silbersuperoxyd gegerbten Gelatineschichten zeigten, d. h. nur ein bestimmter Anteil des Silberoxydes ist so fest mit dem Eiweiß verbunden, daß er seine ursprüngliche Reduktionsfähigkeit eingebüßt hat. Auch Salpetersäure vermag nicht das Silber aus den fixierten Silberalbuminatschichten zu entfernen.

Durch Kupfervitriollösung wird Eiweiß bekanntlich auch koaguliert; die Verbindung ist aber nicht so beständig, wie das Silberalbuminat, denn sowohl Kaliumoxalat wie auch Ammoniak heben unter Überführung des adsorbierten Kupferoxydes in lösliche Komplexe die Unlöslichkeit der Albuminschicht wieder auf.

Von ganz besonderem Interesse für die Photographie ist die Tatsache, daß unter Umständen auch Jodsilber und Bromsilber in kolloidem Zustande die Gelatine koagulieren. Setzt man zu 50 ccm 10 proz. Gelatinelösung, die nicht über 50° sein soll, 10 ccm Silbernitratlösung (10 Proz.), dann langsam 10 ccm Jodkalium (10 Proz.), so entsteht eine völlige Koagulation der Gelatine zu einer zitternden Gallerte, die sich allerdings bei stärkerem Erhitzen wieder verflüssigt. Dieselbe Erscheinung tritt bei der Bildung von kolloidem Bromsilber in der Gelatine auf, doch ist es hierbei erforderlich, daß man mit der Temperatur nicht über 40° hinausgeht. Man sieht zunächst die Ausscheidung von Flocken und groben Koagulationen, bis zuletzt die ganze Masse erstarrt und zwar weit über dem Schmelzpunkte der Gelatine. Verwendet man unter gleichen Verhältnissen das Silbersalz in Form des bei den Emulsionsprozessen üblichen Silberoxyd-Ammoniaks, so tritt keine Koagulation der Gelatine ein, und das ohne Ammoniak nur opalisierende wirklich kolloide Halogensilber unterliegt sofort dem Reifungsprozeß.

Auch die zahlreichen kolloiden Sulfide bilden mit Gelatine Adsorptionsverbindungen, die teils Koagulation, teils auch völlige Gerbung des Leimes zur Folge haben. Versetzt man 10 proz. Gelatinelösung mit etwas Schwefelammoniumlösung und fügt alsdann verdünnte Lösungen solcher Salze hinzu, deren Sulfide unlöslich sind, so entstehen die oben S. 99 u. 457 besprochenen Niederschlagsmembranen in prächtigen schlauchartigen Gebilden, die die Gelatine zu Klumpen koagulieren. Ich erhielt derartige Koagulationen mit Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Bleinitrat, Kupfervitriol, Goldchlorid, Zinnchlorür, Eisenvitriol, Zinkchlorid und Cadmiumjodid. Silbersulfid und Quecksilbersulfid gerben hierbei die Gelatine besonders stark, was sich am besten zeigt, wenn man die schwefelammoniumhaltige Gelatine zuerst auf Glas in dünner Schicht erstarren läßt und dann in den Schwermetallsalzlösungen badet. Wenn man anstatt des Silbernitrates Silberoxydammoniak verwendet, so bewirkt das entstehende Silbersulfid keine Gerbung oder Koagulation.

Ein sehr starkes Gelatine-Gerbungsmittel ist das kolloide Vanadinoxyd[1]). Vanadinchlorid ist in flüssiger Form im Handel. (Merck in Darmstadt.) Es stellt eine dicke, grün gefärbte Flüssigkeit dar, die sich mit Wasser zu einer klaren grünblauen Lösung mischt und die in einer Verdünnung von 1 : 100 10 prozentige Gelatinelösung momentan koaguliert und gegossene Gelatineschichten bis zur völligen Unlöslichkeit in siedendem Wasser gerbt. Es sei bemerkt, daß einige Proben von im Handel befindlichem Vanadinchlorid sich in Wasser nur unter starker Trübung lösten; in diesem Falle genügt der Zusatz einer Spur von Salzsäure, um die klare Lösung zu bewirken.

Werden die in Vanadiumchloridlösung gebadeten Gelatineschichten gewaschen, so nehmen sie eine schwach graue Farbe an. Wie bei der analogen Gerbungserscheinung mit Eisenchlorid usw. wird das Vanadiumsalz durch kurzes Baden in Kaliumoxalat völlig eliminiert, so daß keine Reaktion auf Schwefelammonium mehr erfolgt. Auch Alkalien heben die Gerbung der Gelatine durch Vanadinsalz wieder auf; es besteht also eine durchgehende Analogie zu dem Verhalten der Salze des Eisens, des Aluminiums und des Chroms. Die gerbende Wirkung des Vanadiumchlorids äußert sich auch besonders auffällig beim Eiweiß, das es momentan koaguliert. Gummiarabikum wird unlöslich auch in siedendem Wasser, wenn man es mit Vanadiumchloridlösung eintrocknet.

Die Vanadinoxydsalze werden bekanntlich als Beizmittel in der Färberei verwendet. Sie finden auch in der Photographie Anwendung, indem das Ferrozyanid des Vanadinoxydes gelb gefärbt ist und daher in Kombination mit dem blauen Ferrozyanid des Eisenoxyds bei der Tonung grüne Bilder liefert[2]).

Auch die der Wirkung der Chromate ähnliche Reaktion der Vanadate wurde bereits auf photographischem Gebiete zu verwenden gesucht. So verwendet Endemann[3]) neben Chromaten auch vanadinsaure Salze im Lichtpausverfahren mit Anilindämpfen. Villani[4]) verwendet auch die beizende Wirkung des Vanadinoxydes. Er präpariert ein Papier mit Bichromat und Vanadat, woraus bei der Belichtung Chromoxyd und Vanadinoxyd entsteht. Das Papier wird darauf in Alizarinfarbstoffen gebadet und diese fallen nur dort an, wo das Licht seine reduzierende Wirkung ausübte.

Die Salze des Nickels und des Kobalts üben zwar keine merkliche gerbende Wirkung auf Gelatine aus, doch werden sie unauswaschbar adsorbiert und durch Oxalat usw. wieder in lösliche Komplexe übergeführt. Die kolloiden Oxyde jener Metalle gerben aber die Gelatine sehr stark, wenn man nach dem Baden einer mit etwas NaOH versetzten Gallerte in den Salzen jener Oxyde die Schichten eintrocknet. Auch die kolloiden Sulfide des Kobalts und des Nickels koagulieren Gelatinelösung.

Während Chromalaunlösung bei den üblichen geringen Konzentrationen Gelatinelösung nicht momentan koaguliert, sondern erst langsam, hauptsächlich erst beim

---

1) Auch Lumière und Seyewetz (Lumière und Seyewetz, Revue trimestrielle d. Travaux de Recherches, Fascicule XI. Juli 1908) erwähnen, daß Vanadinsalzlösungen Gelatinelösung fällen.

2) Namias, Eders Jahrb. f. 1901, S. 172; 1903, S. 158; Clerc, Archiv f. wiss. Photogr. 2, 27.

3) Eders Jahrb. f. 1888, S. 483.

4) Eders Jahrb. f. 1893, S. 484.

Eintrocknen der Schicht, seine stark gerbende Wirkung äußert, was diesen Körper so besonders wertvoll für die Praxis macht, gibt es kaum ein rascher und intensiver wirkendes Gerbungsmittel als den „basischen" Chromalaun. Soviel ich aus der Literatur eruieren konnte, hat den basischen Chromalaun für photographische Zwecke zuerst Stoltze[1]) empfohlen. Er fügte zu einer Chromalaunlösung 1 : 100 tropfenweise Ammoniak, bis eben eine bleibende Trübung entsteht. Eine derartige Lösung gerbt nach Stoltze Gelatinebilder derart stark, daß sie sich wie Albuminbilder verhalten, was die mechanische Widerstandsfähigkeit anlangt. Auch zur raschen Trocknung eines Negativs ist die mit etwas Ammoniak oder Alkali versetzte grüne Chromoxydsalzlösung, der „basische Chromalaun", ein vortreffliches Mittel. Badet man ein noch nasses Negativ wenige Minuten in einer solchen Lösung, wäscht dann kurz und trocknet die Hauptmenge der Flüssigkeit auf der Gelatineschicht mit einem Tuche ab, so kann man ohne Gefahr die Platte über einem offenen Bunsenbrenner trocknen und sehr stark erhitzen, ohne daß Schmelzung eintritt. Die Gerbung durch basischen Chromalaun wurde vielfach von Namias empfohlen[2]). Dieser Forscher empfiehlt die Lösung des Chromalauns in heißem Wasser vorzunehmen. Es ist erklärlich, daß die wichtige hydrolytische Spaltung hierdurch befördert wird. Namias rät auch zur Gerbung von trocknen Gelatineschichten mittels basischen Chromalauns die Schichten zuerst in Wasser einzuweichen, damit das Gerbungsmittel nicht nur oberflächlich wirkt. Interessant ist die Mitteilung von Namias nach Versuchen von Spilimbergo, daß man auch eine sehr stark gerbende Chromalaunlösung erhält, wenn man die Lösung des Chromalauns mit Zink in feinen Stücken oder in Form von Zinkstaub behandelt. Das Zink verbraucht einen Teil der Schwefelsäure, und es entsteht daher die grüne, das Vorhandensein von relativ viel Chromoxydhydrosol andeutende Färbung. Bei der Verwendung eines solchen Gerbungsmittels für photographische Zwecke ist übrigens daran zu erinnern, daß durch Einwirkung von Zink auf Chromalaun auch Chromoxydulsalz entsteht, welches AgBr reduzieren kann, was schon R. Ed. Liesegang[3]) beobachtete.

Lumière und Seyewetz heben in ihrer zitierten Arbeit hervor, daß alle anorganischen Körper, die in verdünnten Lösungen die Gelatine koagulieren, Oxydationsmittel seien. Wie aus den mitgeteilten Reaktionen hervorgeht, hat der Umstand, daß die höheren Oxydationsstufen der geeigneten Metalle meist gerben, während die niederen Oxydationsstufen hierzu meist nicht imstande sind, mit einer oxydativen Wirkung wohl nichts zu tun. Vielmehr resultiert die Neigung jener höherwertigen Metallverbindungen zur Bildung von Adsorptionsverbindungen lediglich daraus, daß die Salze der höheren Oxydationsstufen mehr zur hydrolytischen Spaltung neigen und die betreffenden Oxyde als Hydrosole eine große Beständigkeit zeigen.

F. Schömmer[4]) versuchte neuerdings, anschliessend an ältere Ausführungen von Manly über den Ozobromdruck die Gerbung der Gelatine bei diesem Verfahren auf eine Wirkung von hierbei entstehendem Ozon zurückzuführen. Diesem

1) Eders Jahrb. f. 1890, S. 330.
2) Eders Jahrb. f. 1903, S. 432; 1905, S. 415.
3) Eders Jahrb. f. 1896, S. 487.
4) Phot. Rundschau 1926, S. 120.

Autor waren offenbar die im vorstehenden wiedergegebenen Versuche unbekannt. Daß der Ozobromdruck nichts mit dem Ozon zu schaffen hat, betont auch J. M. Eder[1])

Über die Gerbung der Gelatine durch Entwickleroxydationsprodukte und die mannigfache Anwendung dieser Reaktion vgl. J. M. Eder. Dieses Handb. IV. Bd. 2. Teil. 4. Aufl. Halle 1926. S. 394 u. f.

Beim raschen Trocknen photographischer Negative unter Anwendung von Alkohol entstehen häufig weiße oder silberglänzende Trübungen, die beim Wiederbefeuchten der Schichten mit Wasser momentan wieder verschwinden. Es wurde früher wohl meist angenommen, daß es sich hierbei um unausgewaschenes Fixiersalz oder dgl. handele, das durch den Alkohol ausgefällt worden sei. Lüppo-Crámer zeigte indessen[2]) daß die Erscheinung von derartigen Verunreinigungen der Schicht unabhängig sei und auch auf reinen Gelatineschichten auftritt. Sie ist auf die zuerst von dem Zoologen Bütschli[3]) beschriebene Struktur der Gallerte zurückzuführen, die durch den Alkohol sichtbar hervortritt. Wie Lüppo-Cramer[4]) zeigte und W. H. Idzerda[5]) bestätigte, tritt bei Anwendung von Methylalkohol zum raschen Trocknen der Negative diese Störung nicht auf.

Adsorptionsverbindungen der Gelatine mit sauren Agenzien.

In einer Untersuchung[6]): „Die Ursache der Gelbfärbung der Weißen bei der Uran- und Eisentonung“ beschrieb ich, daß die bei den Ferrizyanidtonungen vorhandene Ferrizyanwasserstoffsäure sehr hartnäckig von der Gelatine adsorbiert gehalten wird, daß aber ihre Eliminierung sehr leicht durch kurzes Waschen der Schichten mit den Lösungen zahlreicher Neutralsalze, wie Kaliumnitrat, Natriumsulfat, Chlornatrium, bewerkstelligt wird. Diese leichte Entfernung der besonders die urangetonten Bilder in unerwünschter Weise gelb färbenden Ferrizyanwasserstoffsäure ist von praktischer Bedeutung.

Auch Ferrozyanwasserstoffsäure, bzw. eine z. B. mit Zitronensäure angesäuerte Lösung von gelbem Blutlaugensalz, wird ziemlich hartnäckig von der Gelatine adsorbiert. Die Gelatineschicht wird hierbei zwar nicht sichtbar gefärbt, doch läßt sich die „latente Anfärbung“ durch Eisenchlorid „entwickeln“. Durch Natriumsulfat, Kaliumnitrat usw. läßt sich auch die Ferrozyanwasserstoffsäure aus der Gelatine in derselben Weise leicht entfernen wie der Ferrizyanwasserstoff. Auch Chromsäure und Pikrinsäure werden von der Gelatine ziemlich fest zurückgehalten, aber auch die Auswaschung dieser Agenzien wird durch Neutral-

1) Dieses Handb, 4. Bd. II. Teil, 4. Aufl. Halle 1926, S. 298.

2) Lüppo-Cramer, Kolloidchem. u. Photogr. I. Aufl. Dresden 1908, S. 30).

3) Bütschli, Über den Bau quellbarer Körper. Göttingen 1896; Unters. über Strukturen, Leipzig 1898.

4) Phot. Ind. 1915, S. 178.

5) Ebenda. S. 239.

6) Photogr. Industrie 1912, S. 572.

salze erheblich beschleunigt. Die Festigkeit der Anfärbung mit Pikrinsäure, ihre „Waschechtheit", wird erhöht, wenn man dem Farbbade noch freie Säure, z. B. Zitronensäure, zusetzt. Es ist übrigens aus der Färberei bekannt, daß Säuren auch die Anfärbung der Wolle mit sauren Farbstoffen erhöhen [1]). Nach Mitteilungen von E. König verhält sich auch die Wolle gegenüber der Anfärbung mit Ferrizyanwasserstoffsäure ganz wie die Gelatine in der von mir beschriebenen Weise: sie wird ganz ähnlich wie von einem Farbstoff gelbgefärbt und die Neutralsalze bewirken eine leichte Wiederentfernung der Ferrizyanwasserstoffsäure. Auch die durch Metaphosphorsäure gegerbte Gelatine verhält sich ähnlich wie die mit Ferrizyanwasserstoffsäure usw. angefärbte. Bekanntlich wird Eiweiß durch Metaphosphorsäure gefällt und auch Glutin bildet nach den Untersuchungen von R. Lorenz [2]) mit Metaphosphorsäure eine Verbindung. Übergießt man trockne oder gequollene Gelatineschichten mit einer 2 proz. Lösung von Metaphosphorsäure, so fühlt sich die Gelatine sehr stark gegerbt an. Längeres Waschen läßt diese Härtung verschwinden, badet man aber die Schichten in 10 proz. Lösungen von Natriumsulfat oder Kaliumnitrat, so geht die Gerbung fast momentan verloren.

Von speziellerem photographischen Interesse ist die Tatsache, daß auch das „saure Fixierbad", also die durch schweflige Säure gegen den freiwilligen Zerfall geschützte thioschweflige Säure, von der Gelatine ziemlich kräftig adsorbiert gehalten wird. Während in Gelatineschichten, die in neutraler 20 proz. Thiosulfatlösung einige Zeit gebadet waren, die Silbernitratprobe schon nach 8—10 Minuten langem Waschen in fließendem Wasser keine Reaktion auf Thiosulfat mehr gab, liefern die unter gleichen Verhältnissen mit stark saurem Fixierbade (100 g Thiosulfat, 500 g Wasser, 20 g Kaliummetabisulfit, 5—10 g Zitronensäure) behandelten Schichten nach 10 Minuten langem Waschen noch eine intensive Braunfärbung der Gelatine mit Silberlösung und zur gänzlichen Entfernung des Thiosulfates waren durchschnittlich 20—25 Minuten erforderlich. Durch die Anwendung eines Zwischenbades von Natriumsulfat oder Kaliumnitrat ließ sich auch das saure Fixierbad in beträchtlich kürzerer Zeit, durchschnittlich in 10 Minuten, aus der Gelatineschicht völlig entfernen, am besten, wenn die Platte nach 1—2 Minuten langem Waschen in Wasser 5 Minuten lang in den 5—10 proz. Lösungen der Salze gebadet und dann wieder kurz in Wasser nachgewaschen wurde. Auf die Geschwindigkeit der Auswaschung des neutralen Thiosulfates hatten jene Zwischenbäder keinen merklichen Einfluß.

Eine nennenswerte praktische Bedeutung hat die beschriebene rasche Eliminierung des sauren Thiosulfates wohl nur in seltenen Ausnahmefällen, es erscheint aber doch interessant, daß die oft beklagte relativ langsame Auswaschbarkeit des Fixiernatrons eigentlich nur dann zu konstatieren ist, wenn das Fixierbad sauer war. Es sind also nicht so sehr die Diffusionsvorgänge in den dünnen Gelatineschichten, die das Auswaschen so erschweren, sondern in vielen Fällen handelt es sich auch bei sauren Agenzien um Adsorptionserscheinungen, wenn hierbei auch nicht so feste Komplexe entstehen wie bei den im engeren Sinne als

1) L. Pelet-Jolivet, Die Theorie des Färbeprozesses, Dresden 1910, S. 96 u. 99. Dieser Forscher gibt auch an (a. a. O., S. 115), daß die Färbung der Faser mit sauren Farbstoffen durch Elektrolyte, wie Na_2SO_4 und Na_3PO_4 erschwert wird.

2) R. Lorenz, Archiv für die gesamte Physiologie, Bd. 47 (1890), S. 189.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Gerbungsmittel bezeichneten Oxydhydrosolen, z. B. des Eisens, des Chroms und des Aluminiums.

Weitere Arbeiten über Adsorptionsreaktionen der Gelatine: Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913, S. 406; 1914, S. 187; 1917, S. 19. Kolloid-Zeitschr. Bd. XVI (1915) S. 152. „Veränderungen in der Quellbarkeit der Gelatine durch photographische Vorgänge" Kolloid-Zeitschr. Bd. IX (1911) S. 22. Vgl. hierzu auch A. P. H. Trivelli, Kolloid-Zeitschr. Bd. IX (1911) S. 241.

Eine Lichtempfindlichkeit der Gelatine wurde wohl zuerst von A. Meisling[1]) nachgewiesen, der feststellte, daß sich bei der Belichtung der Gelatine der gerbende Formaldehyd bildet. Auch Lüppo-Cramer[2]) beobachtete, daß auf Glas eingetrocknete Schichten von reiner Gelatine durch das Sonnenlicht derartig verändert werden, daß kräftige Reliefs entstehen; er ließ aber die Frage offen, ob es sich nicht um Wärmewirkungen und Austrocknungserscheinungen hierbei handelt. Eingehende Versuche über derartige Erscheinungen stellte Alefeld an. K. Schaum und H. Stintzing[3]) stellten im Zusammenhange mit sehr eingehenden Studien über Photodromie und den Einfluß des Lichtes auf kolloide Systeme fest, daß die Entscheidung darüber, ob in derartigen Fällen wirklich eine Lichtwirkung vorliegt, sehr schwierig ist. Der Vorgang einer Stoffanreicherung durch partielle Bestrahlung wurde von den genannten Forschern zwar als sicher nachgewiesen, aber die direkte Ursache der Stoffanreicherung ist nach Schaum und Stintzing immer ungleichmäßige Verdampfung des Lösungsmittels in verschiedenen Partien der Lösung.

Nach Hofmeister[4]) verliert die Gelatine auch beim Erwärmen auf 130° ihre Löslichkeit unter Abspaltung eines Moleküls Wasser, geht aber beim Erhitzen mit Wasser auf 120° wieder in Leim über. Auch Brumsilbergelatine, in Form von Gallerte den Sonnenlichte ausgesetzt, verliert ihre Löslichkeit in Wasser, wird zähe und fault weniger leicht. Auch trockne Emulsion wird nach mehrstündiger Besonnung unlöslich; erwärmt man solche Platten im Wasserbade, fixiert, wäscht und trocknet, so zeigt das Negativ ein deutliches Relief und feines Korn; auch beim bloßen Einweichen in Wasser (ohne zu fixieren) erscheint ein Relief[5]).

Über die Entwickelbarkeit der von einem elektrischen Funken gestreiften Gelatine schrieb Gaedicke in Eders Jahrb. 1909, S. 153. Lüppo-Cramer bestätigte und erweiterte diese Versuche.[6]) Er erhielt Hauch- und Einstaubbilder auch auf Gelatine-, Kollodium- und Lackschichten, ferner auf Kautschuk und reinen Glasplatten. Lüppo-Cramer brachte diese Erscheinungen mit den von Moser, Rieß, Karsten, Waidle u. a. schon vor annähernd 100 Jahren studierten Hauchbildern in Beziehung. Dauernde elek-

1) Eders Jahrb. f. 1910, S. 437; 1915—1920, S. 464.

2) Phot. Ind. 1911, Nr. 39.

3) Zeitschr. wiss. Photogr. Bd. XII (1913) S. 93. Kolloidchem. Beihefte, Bd. VI (1914) S. 231 u. f.

4) Thiele, Leim u. Gelatine, II. Aufl. (Leipzig 1922), S. 5.

5) V. Schumann, Phot. Wochenbl. 1884, S. 347.

6) Phot. Wochenbl. 1910, Nr. 13.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

trische Hauchfiguren auf Glas erhielt auch H. Axmann[1]) bei Ableitung hochgespannter elektrischer Ströme auf Glasflächen. Hauchbilderähnliche Erscheinungen, die die Wiederverwendung alter abgewaschener Trockenplatten unter Umständen bedenklich erscheinen lassen und die auch bei der Spiegelbereitung oft Störungen anrichten können, beschrieb Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1920, Nr. 36. Siehe auch E. P. Wightman, Latent Images in Glass. Brit. Journ. 1923, S. 455. G. Kögel und A. Steigmann, „Entwickelbare latente Glasaetzungen." Phot. Ind. 1925, S. 679.

Literatur über Gelatine.

Ältere Werke: F. Dawidowsky, Die Leim- und Gelatinefabrikation, Wien und Leipzig, Hartlebens Verlag 1906. Dr. Ludwig Thiele, Leim und Gelatine, 2. Aufl., Leipzig bei Dr. Max Jäneke 1922.

Neuere Werke: Dr. Rich. Kißling, Bremen, Leim und Gelatine, Stuttgart, Wissenschaftl. Verlagsges. m. b. H. 1923. Jerome Alexander, Glue and Gelatin, New York 1923. R. H. Bogue, The Chemistry and Technology of Gelatin and Glue, New York 1922.

Ganz speziell Gelatine in photographischer Beziehung behandelt das zweibändige Werk: S. E. Sheppard, Gelatin in Photography, Rochester N. Y., Eastman Kodak Co. 1923. Zur Zeit der Niederschrift dieses Buches war der zweite Band leider noch nicht erschienen; eine Auswahl wertvoller Untersuchungen auf diesem Gebiete von Sheppard finden sich in den Kodak-Berichten, sowie in dem Originalartikel S. 471.

Wichtige Beiträge zur Kenntnis der photographischen Bindemittel lieferte K. Schaum. Untersucht wurden: 1. Die inneren Spannungen an Gelen, die besonders für die Frage nach den Schichtverziehungen an photographischen Platten von Bedeutung sind, vielleicht aber auch mit zu dem eigenartigen Verhalten des Halogensilberbindemittelkomplexes beitragen dürften. Die Versuche wurden an Tropfen ausgeführt, die auf nicht haftender (Hg) und auf haftender Unterlage (Glas) eingetrocknet waren, sowie an breiten, auf Glas gegossenen Schichten. Geprüft wurden: a) die Doppelbrechung, welche bekanntlich an Gelen oft zu beobachten ist und das Vorhandensein ungleichmäßiger Spannungen beweist; besonders schöne Erscheinungen zeigen sich in der Umgebung eingelagerter Fremdkörper, besonders Luftbläschen; b) die Rißfiguren, welche beim Eintrocknen an Gelen auftraten; ihre Anordnung muß, etwa wie die Spaltbarkeit, die Schlagfiguren usw. an Kristallen, mit der inneren Struktur der Gele in Zusammenhang stehen; Gelatine zeigt keine besonderen Regelmäßigkeiten, während z. B. Tropfen von Dextrin, radial angeordnete Tropfen von Gummiarabikum, verzweigte

1) Physikal. Zeitschr., 5. Jahrg., S. 554.

annähernd konzentrisch zur Peripherie verlaufende Sprünge zeigen; c) die Quellungsfiguren, welche durch partielle Quellung, besonders durch Aufbringen eines Wassertropfens auf die Schicht und nachheriges Trocknen entstehen. Bei fast allen Gelen bilden sich eigenartige Reliefs, bei Gelatine z. B. ein Ringwulst am Tropfenrand und eine nabelförmige Vertiefung in der Mitte. In dem Gel verteilte Kolloide erleiden dabei eine Verlagerung, die Veranlassung zum Entstehen von Zonen gibt (an die Liesegangschen Ringe erinnernd). Diese Erscheinungen stehen auch im Zusammenhang mit der Veränderung der Schwärzung einer Platte durch Quellung und Trocknung. — 2. Die Lichtbrechung an Gelen, die für den „Trübungsfaktor“ (Goldberg) einer Emulsion von Bedeutung ist, indem dieser um so größer sein muß, je beträchtlicher der Unterschied zwischen den Brechungsindices des Bindemittels und des Halogensilbers ist. Versuche mit cand. chem. W. Stoeß ergaben, daß Gelatine den höchsten Wert, nämlich nD = 1,517 hat, während er für acht andere Gele zwischen 1,465 und 1,515 liegt (Chem.-Ztg. 1917, S. 77f. Zitiert nach Eders Jahrb. für 1915—1920, S. 357.)

Eine weitere Arbeit mit wertvollen Reproduktionen veröffentlichte K. Schaum in der Zsigmondy-Festschrift (Ergänzungsband zur Koll.-Zeitschr. Bd. 36 S. 199): „Über einige Vorgänge und Zustände in photographischen Bindemitteln und andern Gelen.“

Nach Fertigstellung des Manuskriptes erschien eine aufsehenerregende Arbeit von S. E. Sheppard, die hier in extenso wiedergegeben werden möge und zwar nach der deutschen Übersetzung von K. Jacobsohn in Photogr. Industrie 1925, Nr. 38. Während alle im vorstehenden gegebenen Ausführungen sich mit der Gelatine ganz allgemein, d. h. abgesehen von ihrer Qualität, befassen, bringt Sheppard zum ersten Male die Unterschiede in den verschiedenen Qualitäten von Gelatine zur öffentlichen Erörterung.

Photographische Gelatine.

Von Dr. S. E. Sheppard.

(Mitteilung Nr. 240 aus dem Forschungslaboratorium der Eastman Kodak Company; Phot. Journal 1925, Nr. 8, S. 380.)

Eine Reihe neuerer Untersuchungen, von denen mehrere in dem „Journal“ der „Royal Photographic Society“ erschienen sind, haben zu dem Ergebnis geführt, daß die Empfindlichkeit von Bromsilber-

Gelatine-Emulsionen im wesentlichen von der Gegenwart von Spuren einer anderen Substanz als Bromsilber, die sich in oder auf den Körnern befindet, abhängig ist. Die Natur und Wirkungsweise dieser Substanz, die sogenannte „Empfindlichkeitzentren“ bildet, ist aber bisher unaufgeklärt geblieben, und das erwähnte Ergebnis ist daher bis jetzt nur eine Arbeitshypothese gewesen.

Nachdem die Veröffentlichung der Patente, die die technische und industrielle Verwertung schützen, erfolgt ist, ist der Verfasser jetzt imstande, der „Society“ die Lösung dieses Problems vorzulegen. Die Arbeiten, die sich über viele Jahre erstreckten, wurden von der Fabrikationsabteilung der Eastman Kodak-Company und dem Forschungslaboratorium gemeinsam ausgeführt.

Das Problem des Einflusses der Gelatine auf die photographischen Eigenschaften der Emulsionen wurde immer durch den folgenden Umstand sehr kompliziert: Wie sollten Unterschiede zwischen dem Einfluß der Gelatine auf die Kornbildung, Struktur der Körner und Dispersität einerseits, und der chemischen Zusammensetzung andererseits festgestellt werden? So lange keine exakte Methode für die quantitative Untersuchung und Vergleichung der Eigenschaften der Körner bekannt war, war keine Antwort auf diese Frage möglich. Diese Schwierigkeit ist jetzt dadurch behoben worden, daß exakte statistische Methoden zur Messung der Verteilung der Korngrößen ausgearbeitet wurden; diese haben der Verfasser und seine Mitarbeiter bereits veröffentlicht[1]).

Sobald diese Methode genügend ausgearbeitet war (sie war zu jener Zeit viel mühseliger als jetzt), verglich ich vier Emulsionen miteinander, die genau in der gleichen Weise, aber mit verschiedenen Gelatinesorten, hergestellt worden waren. Die Verteilung der Körner von verschiedener Größe wurde gemessen, ebenso die sensitometrischen Eigenschaften. Die ersteren waren praktisch identisch, die letzteren wiesen beträchtliche Unterschiede auf[2]); in der Empfindlichkeit bestanden Unterschiede im Verhältnis 1 : 9. Daraus folgt, daß die Gelatine etwas enthält, das das Bromsilber chemisch sensibilisiert; diese Wirkung kann durch Desensibilisieren, z. B. mit Chromsäure, wieder aufgehoben werden. Demgemäß können wir von photographisch aktiven, weniger aktiven oder verhältnismäßig indifferenten Gelatinesorten sprechen.

---

1) Wightman, Trivelli und Sheppard, J. Phys. Chem. 27, 1, 1923.

2) S. E. Sheppard, F. A. Elliot und S. S. Sweet in „The Physikal Chemistry of the Photographic Prozeß“, Trans. Farad. Soc., S. 261 (1923).

Ein Fortschritt von fundamentaler Bedeutung wurde gemacht, als R. F. Punnett von der Emulsionsabteilung der Eastman Kodak-Company zeigte, daß man aus einer aktiven Gelatine einen Extrakt herstellen kann, der, wenn man ihn einer relativ indifferenten Gelatine zusetzt, diese photographisch aktiv macht. Punnett konnte diese Entdeckung nicht nur durch wiederholte Versuche bestätigen, sondern war auch imstande, Emulsionen auf diesem Wege praktisch zu verbessern. Ferner konnte er einen ähnlichen Sensibilisierungsextrakt auch aus einer alten Probe Eiweiß des Handels herstellen, die dem Verfasser zur Analyse übersandt worden war. Eine längere Untersuchung war nun erforderlich, um die geheimnisvolle „Gelatine X“, die in der photographischen Gelatine enthalten ist und in den Silberhaloiden die „lichtempfindlichen Zentren“ bildet, zu isolieren und identifizieren. Es würde zu weit führen, im Rahmen dieses Aufsatzes die Untersuchung in ihren einzelnen Phasen genau zu beschreiben, und ich beschränke mich daher darauf, sie in groben Umrissen wiederzugeben.

Der ganze Prozeß der Gelatineherstellung wurde analytisch untersucht, indem sowohl Neben- wie Zwischenprodukte in jedem Stadium gründlichen Extraktionsmethoden und einer photographischen Untersuchung unterzogen wurden. Die photographische Untersuchung bestand darin, daß der jeweilige Extrakt in gewissen festen Mengen einer Gallone einer Standard-Emulsion, die mit einer indifferenten Standard-Gelatine angesetzt war, zugesetzt wurde.

Es wurde gefunden, daß die sauer reagierenden Waschwässer des Leimleders photographisch aktive Substanzen enthielten. Nach dem Konzentrieren im Vakuum und Kochen wurde ein Koagulum gefällt, das hauptsächlich aus durch Hitze geronnenem Albumin bestand. Beim Extrahieren mit Alkohol gab dieses einen kräftig sensibilisierenden Extrakt. Es wurde ferner gefunden, daß man die Konzentration durch Verdampfen umgehen[1]) und die „Gelatine X“ abscheiden kann, indem man in dem Waschwasser des Leimleders einen voluminösen Niederschlag von wasserhaltigen Aluminiumverbindungen erzeugt, diese isoliert und trocknet.

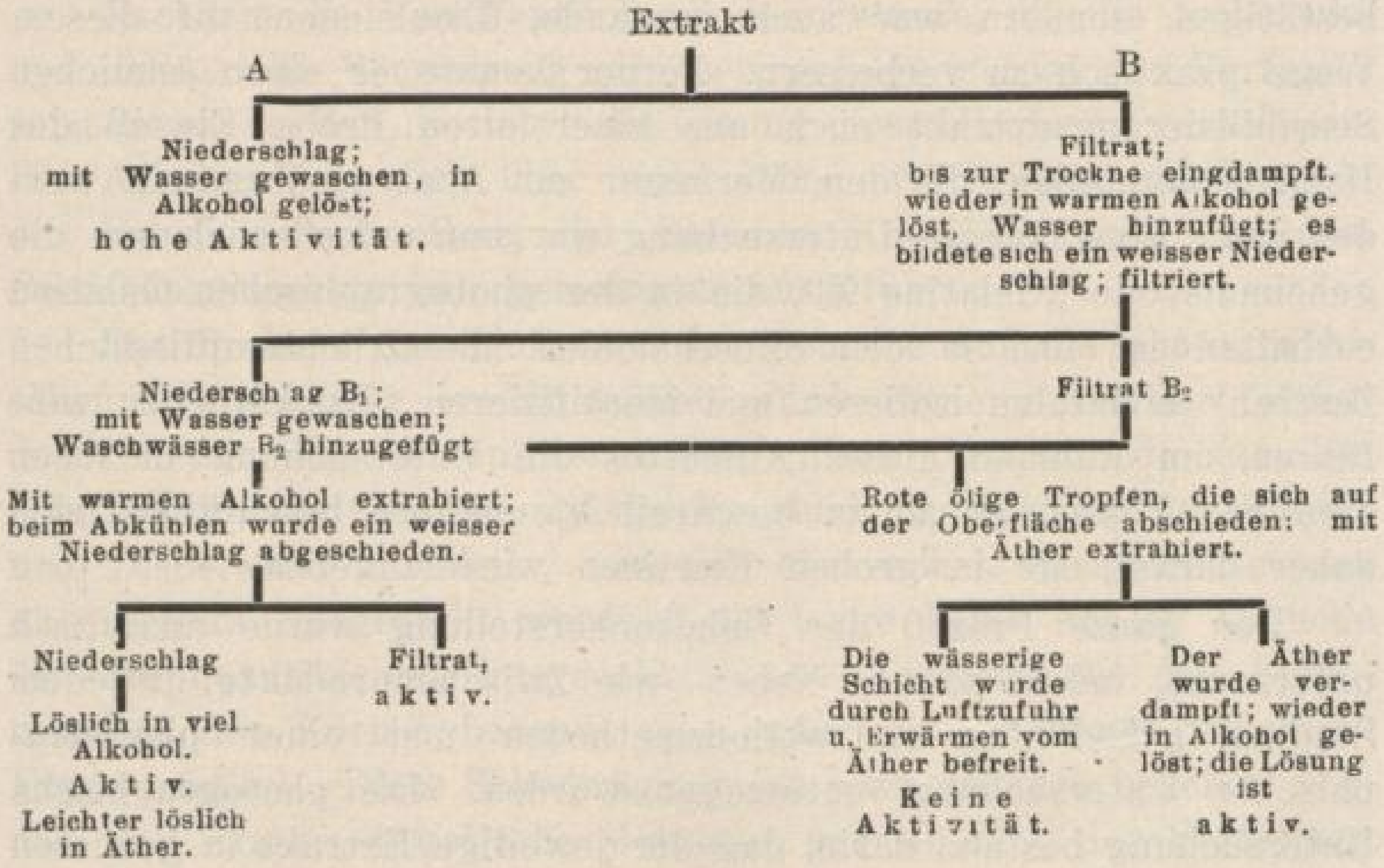
Dieser Prozeß wurde dann in größerem Maßstabe durchgeführt; mehrere tausend Gallonen des Waschbades wurden zu gleicher Zeit mit Alaun behandelt. Der Niederschlag wurde bei ungefähr 190° F (88° C) getrocknet. Vor der Extraktion wurde er durch ein

1) Es stellte sich später heraus, daß hierbei viel „Gelatine X“ verloren ging.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

100maschiges Netz gepreßt und dann mit Alkohol extrahiert. In dieser Weise wurden beträchtliche Mengen von roher „Gelatine X" in alkoholischer Lösung erhalten und der Analyse unterworfen.

Das folgende Schema zeigt ein Verfahren, das zu einem weiteren wichtigen Fortschritt in der Isolierung der Sensibilisierungssubstanz führte:



Die wichtigste Feststellung dieser Untersuchung betrifft die Löslichkeit der „Gelatine X". Die Tatsache, daß sie in Äther löslich ist, wurde nicht nur bestätigt, sondern es wurde auch festgestellt, daß sie in Petroleumäther (Ligroin) gleichfalls löslich ist. Für photographische Zwecke ist die Verwendung von Ligroin vorteilhafter als die von Äthyläther, weil der letztere zur Bildung von Peroxyd neigt. Das Ligroin wurde jetzt zur Extraktion der „Gelatine X" direkt aus dem breiartigen aluminiumhaltigen Bodensatz verwendet. Das Ligroin wurde dann abdestilliert und der Rückstand in Alkohol aufgenommen. In dieser Weise wurde festgestellt, daß zuerst eine gute Ausbeute der „Gelatine X" aus dem breiartigen Bodensatz selbst bei aufeinanderfolgenden Extraktionen erhalten werden konnte, daß aber die Ausbeute geringer war, wenn der Bodensatz gelagert hatte. Daraus ging hervor, daß die Substanz entweder selbst oxydierbar ist oder irgend einer anderen Veränderung unterliegt. Infolge der Art der Herstellungsmethode und Lagerung war es weniger wahrscheinlich, daß sie sich verflüchtigte.

Es wurden nun verschiedene Mengen des aktiven Körpers der Standard-Emulsion zugefügt; hierbei ergab sich die wichtige Tatsache, daß für eine bestimmte Emulsion und unter denselben Bedingungen der Sensibilisierungseffekt bei einer gewissen Menge das Maximum erreicht und dann aber mit steigendem Zusatz wieder abnimmt, vergleiche die folgende Tabelle:

ccm des Extraktes in 50 ccm Alkohol	Empfindlichkeit		Gamma			Schleier
	Chapm. Jones	H. u. D.	γ_3	γ_6	$\gamma\infty$	
0,0	15	63	0,28	0,40	0,61	0,01
0,5	17	93	0,31	0,54	1,81	0,01
1,0	18	—	—	—	—	—
3,0	20	—	—	—	—	—
5,0	20+	445	0,66	1,08	2,74	0,01
8,0	19	—	—	—	—	—
10,0	19	405	0,60	1,18	—	0,06
20,0	16	167	0,78	1,21	2,50	0,20

Nachdem das Maximum erreicht ist, nimmt die Schleierdichte viel schneller zu, und an den Stellen stärkster Deckung beginnt eine Umkehrungserscheinung aufzutreten.

„Gelatine X" und die Sterole[1]).

Dampft man den Ligroin-Extrakt aus dem aluminiumhaltigen Bodensatz zur Trockne ein, so erhält man einen rötlich gefärbten wachsartigen Körper. Wenn dieser im Vakuum erhitzt wurde, wurde ein Destillat oder Sublimat erhalten, das sich zu einer Masse aus weißen, nadelförmigen Kristallen kondensierte, die gleichfalls eine wachsartige Konsistenz aufwiesen. Die alkoholische Lösung dieses Sublimates erwies sich als aktiv.

Eine weitere Untersuchung, Schmelzpunktbestimmung usw. ergab, daß diese wachsartigen Kristalle in der Hauptsache aus Cholesterol[2]) bestehen. Andererseits zeigte es sich bei der

1) Sterole sind ungesättigte einbasische Alkohole von hohem Molekulargewicht, die in Pflanzen und Tieren vorkommen; sie begleiten die Fette und sind in denselben Lösungsmitteln wie diese löslich.

2) Der Übersetzer konnte die Bezeichnung „Sterole" in der ihm zur Verfügung stehenden deutschen Literatur nicht finden; andererseits konnte auch die identische deutsche Bezeichnung nicht ermittelt werden; das von Sheppard genannte Cholesterol

photographischen Untersuchung, daß reines, in Alkohol gelöstes Cholesterol inaktiv ist. Daraus ging hervor, daß die „Gelatine X“ entweder als lösliche Verunreinigung des Sterols mitgerissen wurde, oder daß ein substituiertes Sterol, das sich von dem gewöhnlichen Cholesterol unterscheidet, zugegen war. Es wurde ferner gefunden, daß Verseifung mit alkoholischer Pottasche die „Gelatine X“ nicht zerstörte, wenn mit jener das Sterol von verseifbaren Ölen und Fetten befreit wurde, die auch durch das Ligroin mit extrahiert worden waren.

Der Verfasser sah sich nun nach neuen Rohmaterialien um, besonders nach solchen, die wahrscheinlich eine beträchtliche Sterolmenge enthalten. Erfolg versprechend erschienen Pflanzensamen; verschiedene Samen wurden zu Mehl zermahlen und mit Ligroin extrahiert; das Ligroin wurde dann abdestilliert, und die alkoholischen Lösungen des Rückstandes wurden untersucht. Diese Untersuchungen wurden bei verschiedenen Konzentrationen angestellt, um das Optimum annähernd zu finden.

„Gelatine X“ in vegetabilischen Materialien.

In dieser Weise wurde festgestellt, daß „Gelatine X“ aus einer großen Zahl von Pflanzenmaterialien erhalten werden kann, insbesondere aus den Samen und Samenhülsen von Bohnen, Erbsen, Getreidearten und auch von Klee. Hierbei wurde es nach Entfernung der verseifbaren Fette und Öle in Verbindung mit Phytosterol gefunden. Versuche, das letztere von der „Gelatine X“ durch die Digitonin-Methode zu trennen, waren erfolglos, da sich sowohl Niederschlag wie Filtrat als sehr aktiv erwiesen. Es erschien aber sicher, daß die „Gelatine X“ in diesen Begleitkörpern nur gelöst und nicht chemisch mit ihnen verbunden war; dies wurde durch die Beobachtung bestätigt, daß beim Umkristallisieren des Gemisches aus Alkohol die „Gelatine X“ sich in verschiedenen Mengenverhältnissen zwischen der Kristallfraktion und der alkoholischen Mutterlauge verteilte. Schätzungsweise waren 5 bis 10 % der „Gelatine X“ in der Rohfraktion vorhanden. Bei diesen Versuchen wurde wiederholt die Beobachtung gemacht, daß beim Erhitzen der Emul-

---

ist anscheinend dem im tierischen Körper vorkommenden Cholesterin ähnlich oder mit diesem sogar identisch, ebenso das „Phytosterol“ mit dem Phytosterin. J.

Anm. von L.-C. Die Vermutung von Herrn Dr. Jacobsohn ist richtig. Laut Privatmitteilung des Herrn Dr. Sheppard entspricht das englische Wort „Sterols“ dem deutschen „Sterine“.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

sionen, die die aktiven Samenextrakte aus den Bohnen, Erbsen usw. enthielten, ein knoblauchartiger Geruch entstand. Aus knoblauchähnlichen Materialien wurden nun Extrakte hergestellt, wobei schwarze Senfsamen eine bei weitem größere Ausbeute an aktivem Material oder „Gelatine X" gaben, die nun entweder als Allylsenföl oder Allylsulfid identifiziert wurde.

Identifizierung der „Gelatine X".

Eine Anzahl reiner Allyl-Verbindungen wurde in alkoholischen Lösungen untersucht und zwar in den Konzentrationen, die sich aus den oben beschriebenen Sensitierungsversuchen ergaben. Die Resultate können kurz folgendermaßen zusammengefaßt werden:

Substanz	Formel	Resultat
Allylisothiozyanat .	C_3H_5NCS	Sehr aktiv
Allylalkohol . . .	C_3H_5OH	Inaktiv
Allylamin	$C_3H_5NH_2$	„
Allyljodid	C_3H_5J	„
Diallylsulfid . . .	$(C_3H_5)_2S$	„

Die Allylgruppe schien als solche keine Rolle zu spielen, sondern die Aktivität war anscheinend von dem Isothiozyanat-Radikal abhängig. Diese Annahme wurde durch andere Isothiozyanate bestätigt, z. B. durch Phenylisothiozyanat C_6H_5NCS, Äthylisothiozyanat C_2H_5NCS. Die normalen Thiozyanate, z. B. C_2H_5SNC, zeigten jedoch praktisch keine Aktivität.

Es war nun möglich, die Identifizierung der „Gelatine X" als Allylthiozyanat oder Allylsenföl zu vervollständigen. Dies geschah durch Dampfdestillation der aus den Waschbädern des Leimleders erhaltenen Substanzen und der angesäuerten aktiven Gelatine; die Destillationsprodukte wurden in ammoniakalischem Alkohol aufgefangen und dann in Allylthioharnstoff übergeführt. Dieses wurde getrennt und durch seine Reaktionen mit Silber- und Quecksilbersalzen identifiziert. Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß durch diese und andere Methoden festgestellt wurde, daß photographisch aktive Gelatine auf 1 000 000 bis 300 000 Teile ungefähr nur ein Teil der Sensibilisierungssubstanz enthält. Dieser geringen Menge in Gegenwart eines so großen Überschusses von Gelatine ist es zweifellos zuzuschreiben, daß die Substanz erst jetzt entdeckt wurde. Ein anderer Umstand, der hier eine Rolle spielt, ist die Umwandlung der Sensibilisierungssubstanz selbst.

Die chemischen Vorgänge bei der Sensibilisierung.

Die Isothiozyanate oder Thiokarbimide reagieren leicht mit Ammoniak und Aminen und bilden Thiokarbamide, z. B.:

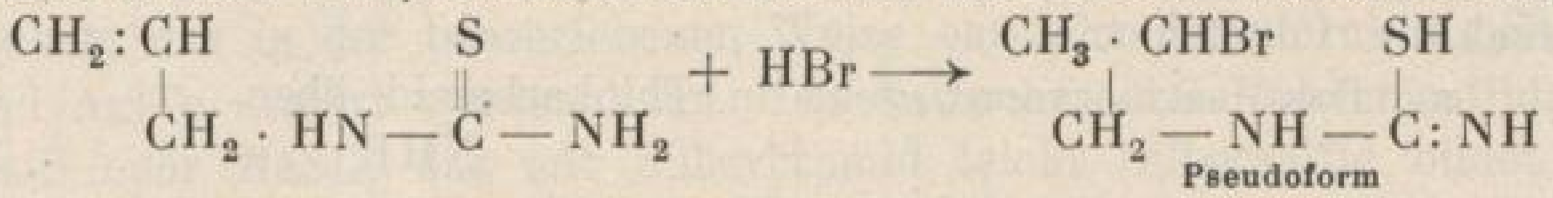
$$R \cdot N{:}C{:}S + NH_3 \longrightarrow C{=}S \begin{array}{l} \diagup NHR \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

Versuche mit den Thiokarbamiden oder Thioharnstoffen zeigten, daß diese sehr aktiv sind, wie es zu erwarten war; die Ergebnisse der Versuche sind der folgenden Tabelle zu entnehmen:

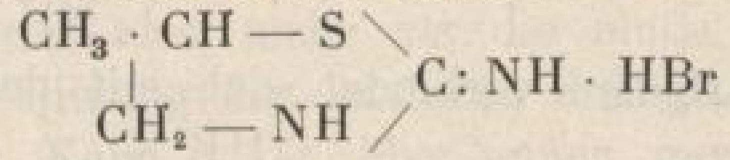
Substanz	Empfindlichkeit C. J.	Empfindlichkeit H. u. D.	Dichte	Schleier
Kontrollversuch	15	55	gering	sehr schwach
Thioharnstoff $C{=}S \begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{array}$	20	400	groß	beträchtlich
Allylthioharnstoff $C{=}S \begin{array}{l} \diagup NHC_3H_5 \\ \diagdown NH_2 \end{array}$	25	545	,,	schwach
Allyldiäthylthioharnstoff $C{=}S \begin{array}{l} \diagup NHC_3H_5 \\ \diagdown N(C_2H_5)_2 \end{array}$	19+	380	,,	sehr schwach
Thiosemikarbazid $C{=}S \begin{array}{l} \diagup NHNH_2 \\ \diagdown NH_2 \end{array}$	22	470	,,	beträchtlich

Diese Resultate zeigen, daß die Gruppe $C{=}S \begin{array}{l} \diagup N\ldots \\ \diagdown N\ldots \end{array}$ von fundamentaler Wichtigkeit für die photographischen Sensibilisierungsvorgänge ist. Es wurde gefunden, daß, wenn Pseudo-Thioharnstoffe von der Zusammensetzung $C{-}SH \begin{array}{l} \diagup NHR \\ \diagdown\!\!\diagdown NH \end{array}$ gebildet wurden, die Sensibilisierung nicht beeinflußt wurde. Wenn ein Alkylthioharnstoff mit

einer ungesättigten (äthylenischen) Gruppe mit Bromwasserstoffsäure erhitzt wird, entsteht ein Derivat des Pseudo-Thioharnstoffes



das einen Thiazol-Körper geben kann:



Die Substanzen, die durch diese Behandlung aus dem aktiven Allylthioharnstoff entstehen, sind inaktiv. Man erhält ein ähnliches Ergebnis, wenn man die ungesättigten Alkylthioharnstoffe mit freien Halogenen behandelt. Im allgemeinen ist Schwefel, der als Merkaptanschwefel oder in einem Ring enthalten ist, inaktiv. Eine Anzahl organischer Sulfide, Disulfide und Thiazole wurde untersucht und erwiesen sich als inaktiv.

Die Umlagerung der Isothiozyanate und Thioharnstoffe — die Reaktion ist weitgehend reversibel — wurde als Ursache für die beobachtete Unbeständigkeit der „Gelatine X“ erkannt. Das Isothiozyanat, ein Öl, ist praktisch in Wasser unlöslich, wenig löslich in Alkohol und leicht löslich in Äther, Ligroin und den Sterolen. Es ist flüchtig mit Dampf. In Gegenwart von Ammoniak und substituierter Ammoniake, werden Thiokarbamide gebildet, die in Wasser und Alkohol löslich sind, unlöslich in Ligroin, Sterolen usw. und in Dampf nicht flüchtig sind. Das Isothiozyanat ist nur bei Gegenwart von Ammoniak photographisch aktiv, und der Sensibilisator ist in Gelatine augenscheinlich in beiden Formen enthalten, und zwar in verschiedenen relativen Mengen und Gesamtmengen. Auch die Menge des bei schwacher Hydrolyse von der Gelatine abgespaltenen Ammoniaks ist ein Faktor, der bei dem verschiedenen Verhalten der photographischen Gelatine eine Rolle spielt.

Versuche zeigten, daß Selen- und Tellur-Verbindungen ebenso wie die Schwefelverbindungen als Sensibilisatoren wirken können. Im allgemeinen gaben doppelt gebundener Schwefel S =, Selen Se = und Te = aktive Substanzen. Die wichtigsten und aktivsten Sensibilisatoren können sich direkt mit den Silberhaloiden verbinden, mit ihnen Komplexe bilden, mit der Tendenz sie zu lösen, wenn sie im Überschuß vorhanden sind.

Obgleich Allylthiokarbamid der aktive Sensibilisator in der Gelatine ist, bildet er weder allein, noch in Verbindung mit

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

dem Halogensilber die „lichtempfindlichen Zentren“ im Halogensilber. Die fundamentalen Reaktionen bei der Bildung derselben sind die folgenden:

a) Das Isothiozyanat geht in Thiokarbamid über

$$R \cdot NCS + NH_3 \longrightarrow C\begin{array}{l} \diagup NHR \\ = S \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

b) Das Thiokarbamid verbindet sich mit dem Halogensilber:

$$(AgBr)_m \left(C = \begin{array}{l} \diagup NHR \\ \\ \diagdown NH_2 \end{array} \right)_n ,$$

wo m und n einfache Koeffizienten sind, wahrscheinlich $m = 2$, $n = 1$, doch erfordert dies noch eine Bestätigung.

c) Diese Komplexe werden bei genügend alkalischer Reaktion unter Bildung von Silbersulfid zersetzt. In alkalischen Lösungen reagieren Silbersalze mit Thiokarbamiden nach den folgenden allgemeinen Gleichungen:

$$\text{a)}\quad C\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ = S \\ \diagdown NHR \end{array} + Ag_2O = Ag_2S + R \cdot OH + C\begin{array}{l} /\!\!/\!\!/ N \\ \\ \diagdown NH_2 \end{array} \quad \text{(Cyanamid)}$$

$$\text{b)}\quad C\begin{array}{l} /\!\!/\!\!/ N \\ \\ \diagdown NH_2 \end{array} + NH_3 = C\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{array} \quad \text{(Guanidin)}$$

Beim Bromsilber können die Reaktionen folgendermaßen geschrieben werden:

$$\text{a)}\quad C\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ = S \\ \diagdown NHR \end{array} + 2\,AgBr = Ag_2S + R \cdot Br + HBr + C\begin{array}{l} /\!\!/\!\!/ N \\ \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

$$\text{oder}\quad Ag_2S + 2HBr + C\begin{array}{l} /\!\!/\!\!/ N \\ \\ \diagdown NHR \end{array}$$

$$\text{b)}\quad HBr + C\begin{array}{l} /\!\!/\!\!/ N \\ \\ \diagdown NH_2 \end{array} + 2NH_3 = NH_4Br + C\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NH_2 \end{array}$$

$$\text{oder}\quad 2HBr + C\begin{array}{l} /\!\!/ NH \\ \\ \diagdown NHR \end{array} + 3NH_3 = 2NH_4Br + C\begin{array}{l} \diagup NH_2 \\ = NH \\ \diagdown NHR \end{array}$$

Bei diesen Reaktionen ist Ammoniak oder das Alkali erforderlich, erstens um die Halogenwasserstoffsäuren zu neutralisieren, zweitens das Zyanamid.

All diese Feststellungen stimmen mit der Folgerung überein, daß die „lichtempfindlichen Zentren“ aus Silbersulfid, Ag_2S, bestehen, das in der beschriebenen Weise entsteht und durch Ag_2Se und Ag_2Te ersetzt werden kann. Die Tatsache, daß Natriumsulfid, Na_2S oder NaSH, das mit Silberbromid leicht Silbersulfid bildet, ein sehr schwacher Sensibilisator ist, scheint gegen diese Folgerung zu sprechen. Es ist aber mehr als die bloße Bildung von Ag_2S erforderlich. Die Bildung des letzteren erfolgt in diskreter Weise („discretely“) als Keim nicht über einer gewissen Größe. Der Verfasser und seine Mitarbeiter haben in einer kürzlich erschienenen Arbeit ausgeführt[1]), daß die Entstehung des „latenten Emulsionsschleiers“ durch die Bildung von „übergroßen“ Empfindlichkeitszentren“ erklärt werden kann. Dies stimmt vollkommen mit dem Verhalten des Natriumsulfids überein, das nicht imstande ist, sich mit Halogensilber unter Bildung eines intermediären Komplexes zu verbinden, der sich später in situ zersetzt. Andererseits sind Natriumthiosulfat $Na_2S_2O_3$, Natriumselenosulfat Na_2SeSO_3, Kaliumtellurotellurat $K_2Te_2O_3$, wirksame Sensibilisatoren, ebenso auch Kalium(iso)selenozyanat. Alle diese Substanzen verbinden sich mit Halogensilber unter Bildung zersetzlicher Komplexe.

Was die Erklärung der Sensibilisierung durch Silbersulfidkeime betrifft, die hauptsächlich in der Oberfläche der Halogensilberkörner gebildet werden, so muß ich interessierte Leser auf kürzlich erschienene Arbeiten verweisen[2]). Nach der Theorie, die in diesen Arbeiten aufgestellt wird, können die „Empfindlichkeitskeime“ nicht als optische Sensibilisatoren wirken, da die relative spektrale Empfindlichkeit durch Desensibilisieren mit Chromsäure nicht verändert wird. Andererseits können sie auch nicht auf die photochemische Zersetzung des Bromsilbers katalytisch einwirken, da dies im Widerspruch mit dem Einsteinschen photochemischen Äquivalenz-Prinzip stehen würde. Es ist daher anzunehmen, daß sich ihre Wirkung darauf beschränkt, die photochemische Zersetzung zu orientieren, so daß sie in unmittelbarer Nähe dieser „Empfindlichkeitszentren“ vor sich geht. Es ist bekannt, daß Silbersulfid bei Reduktionsvorgängen des Silbers als Keim wirken kann. Seine

1) Phot. Journal, März 1925.

2) Sheppard, Trivelli und Loveland, J. Frank. Inst., auch J. Phys. Chem. (im Druck).

Gegenwart in dem Halogensilbergitter würde eine Unordnung der benachbarten Silber- und Halogenionen bedingen, ebenso eine Ionendeformation und Störung der Elektronenkreise. Die Arbeiten von G. von Hevesey[1]) zeigen, daß die Neigung zur Desorientierung des Kristallgitters wächst von AgCl über AgBr zum AgJ, und sie noch größer ist beim Ag_2S, entsprechend einer Zunahme der photoelektrolytischen Leitfähigkeit und dem thermischen Effekt auf diese. Es kann jetzt angenommen werden, daß die durch einen Halogensilberkristall absorbierte Lichtenergie photochemisch ausgenutzt wird, und zwar nach dem Quantengesetz, indem die gestörten Elektronen der deformierten Bromionen auf das Silberion entladen werden. Der Einfluß der Größe des Kristalls auf die photographische Empfindlichkeit ist in dieser Weise teilweise zu erklären, obgleich ich der Ansicht bin, daß wahrscheinlich ein primärer Faktor, der die Größe der Empfindlichkeitskeime beeinflußt, dem vorausgeht. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein „Empfindlichkeitszentrum" durch lokale Anhäufung der Silberatome zu einem „entwickelbaren Zentrum" anwächst, hängt demnach von der Projektion (projective area) des Kristalles ab, während die Gesamtoberfläche (collecting area), die Licht absorbiert, entsprechend größer ist.

Diese Fragen erfordern weitere Untersuchungen und Erörterungen, die durch die Kenntnis der chemischen Zusammensetzung der „Empfindlichkeitszentren" erleichtert werden. Es ist nicht unmöglich, daß diese vor der Belichtung eine Anhäufung von metallischen Silberatomen aufweisen können, aber dies erscheint nicht wesentlich. Auch in anderer Hinsicht scheint das Ergebnis zur Lösung mancher Probleme beizutragen. Die Beizwirkung von basischen Farbstoffen auf Silbersulfid ist wahrscheinlich nicht ohne Wichtigkeit für gewisse Desensibilisierungs- und Verschleierungsvorgänge. Auch für die Erzeugung von verschiedenen Arten des „latenten Schleiers", die Wirkung von Arsenit und Peroxyd und von sauren Dämpfen ist die Kenntnis der Natur der „Empfindlichkeitszentren" von Wichtigkeit; diese Probleme können jetzt von einem neuen Standpunkt aus betrachtet werden. Die Beziehung der optischen oder Farbensensibilisierung zur rein photographischen oder Entwicklungssensibilisierung ist ein anderes Problem, das unter

1) Zeitschr. für Physik. Chem. 101, 337 (1922),

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

Berücksichtigung der Zusammensetzung der „Empfindlichkeitszentren" bearbeitet werden muß.

Zusammenfassung.

1. Die gesteigerte Empfindlichkeit hochempfindlicher Emulsionen wird in erster Linie durch kleine chemische Unterschiede zwischen den Gelatinesorten bewirkt, die die Korngrößen-Verteilung nicht beeinflussen. Die „Empfindlichkeitszentren" bilden sich unter dem Einfluß der Gelatine.

2. Die sensibilisierenden Eigenschaften von gewissen Gelatinesorten werden durch die Gegenwart sehr geringer Spuren von organischen Isothiozyanaten (Thiokarbimiden) und Thiokarbamiden bewirkt, insbesondere von Allylsenföl und Allylthioharnstoff. Die Senföle sind dem Cholesterol beigemengt.

3. Die Thiokarbamide reagieren mit den Silberhaloiden, und es entstehen Keime von Schwefelsilber, die die „Empfindlichkeitszentren" bilden. Silberselenid und -tellurid kann in derselben Weise wirken.

4. Es wird gezeigt, daß sich das Resultat in Übereinstimmung mit der „Orientierungstheorie" der photographischen Empfindlichkeit befindet, die von dem Verfasser und seinen Mitarbeitern aufgestellt wurde. Der Verfasser beabsichtigt, weitere Details und Untersuchungen demnächst gemeinsam mit verschiedenen Mitarbeitern zu veröffentlichen.

(Übers. von K. Jacobsohn.)

Auf die oben beschriebene Wirkung besonderer „sensibilisierender" Substanzen in der Gelatine beziehen sich die folgenden britischen Patente der Kodak-Co: C. 5 Brit. Pat. 235 211; RC. Brit. Pat. 235 209 und RC. 5 235 210.

Zu der vorstehenden Arbeit von S. E. Sheppard haben sich auch A. und L. Lumière und A. Seyewetz in einem Artikel geäußert, der hier nach dem Referate in Phot. Ind. 1925, Nr. 45 wiedergegeben werden möge.

Die photographischen Sensibilisatoren der Gelatine.

(Von A. und L. Lumière und A. Seyewetz, La Revue Française de Phot. Nr. 140, S. 291.)

Ohne den Wert der interessanten Untersuchungen von Sheppard, die zur Entdeckung des aktiven Bestandteiles der Gelatine führten, vermindern zu wollen, teilen die Verfasser mit, daß sie ähnliche Untersuchungen schon im Jahre 1906 angestellt haben, wie aus ihren Laboratoriumsheften zu ersehen ist. Da die Resultate dieser Arbeiten in den Fabriken der Verfasser eine industrielle Verwertung fanden, konnten sie sie nicht publizieren. Es ist den genannten Autoren damals gelungen, einer Gelatine, die sehr empfindliche Emulsionen gab, diese „sensibilisierenden" Eigenschaften durch wiederholte Behandlung mit kaltem Wasser zu nehmen. Ein Teil der Gelatine wurde 12 Stunden lang mit 10 Teilen Wasser von 16 Grad digeriert; darauf folgten 9 weitere Waschungen mit 5 Teilen Wasser während 20 Minuten[1]). Das Waschwasser wurde mit Chloroform gesättigt, um jede Fermentation der Gelatine zu verhindern. Die einzelnen Waschwässer wurden nun bei einer Temperatur von 40 bis 50 Grad im Vakuum verdampft. Die durch die Extraktion gewonnene Substanz sensibilisierte inaktive Gelatine; auch die Gelatine, die ihre Wirksamkeit durch die Extraktion mit Wasser verloren hatte, konnte wieder aktiv gemacht werden. Die qualitative Elementaranalyse des Extraktes ergab, daß er außer aus anorganischen Substanzen auch aus organischen Verbindungen besteht, die Stickstoff und Schwefel enthalten. Die Verfasser beschränkten sich darauf, die Menge des Stickstoffs zu bestimmen, um den Stickstoffgehalt der extrahierten und der nicht ausgewaschenen Gelatine vergleichen zu können. Die Resultate der Analyse waren die folgenden:

Stickstoff (in Prozenten)

	Nr. 1	Nr. 2
Nicht gewaschene Gelatine . .	18,15	18,68
Gewaschene Gelatine	17,72	17,28
Trockenes Extraktionsprodukt der Gelatine	13,94	14,10

1) Über Auswaschen der Gelatine existieren mehrere Literaturangaben. Nach J. M. Eder (Dieses Handb. Bd. III, 5. Aufl. S. 34.) sollen manche Gelatinefabrikanten früherer Jahre ihren Abnehmern von Emulsionsgelatine empfohlen haben, man möge die Gelatine gründlich auswaschen. H. W. Vogel (Phot. Mitt. 1884, Bd. 21, S. 21.) empfahl dieses Mittel warm und versicherte, er habe damit manche Sorte schlechter Gelatine, die Schleier und Unempfindlichkeit bewirkte, völlig brauchbar gemacht. Anm. von L.-C.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Der Stickstoffgehalt der Gelatine wird also verringert; daraus scheint hervorzugehen, daß zugleich mit der stickstoffhaltigen Verbindung eine Substanz entfernt wird, die wenig oder gar keinen Stickstoff enthält. Dies würde die Hypothese Sheppards bestätigen, daß der aktive Körper mit großem Gehalt an Stickstoff einer inaktiven, nicht stickstoffhaltigen Substanz, dem Cholesterin, beigemengt ist. Die Verfasser fanden in dem Extrakt ferner Schwefel. Auch dieses Analysenresultat bestätigt die Hypothese Sheppards, der angab, daß in dem aktiven Körper ein Schwefelderivat enthalten ist. Die genannten Autoren teilen weiter mit, daß im Jahre 1910 in ihren Laboratorien Untersuchungen über die Wirkung verschiedener anorganischer und organischer Verbindungen auf Röntgenplatten-Emulsionen angestellt wurden. Unter den 900 Verbindungen, die untersucht wurden, befanden sich auch einige, die Resultate von praktischem Interesse gaben, sie erhöhten oder verringerten die Empfindlichkeit oder beeinflußten die Gradation. Unter diesen Körpern befanden sich die folgenden: Aeskulin, Verbindungen des Kodeins und des Thebains[1]), Diäthylendiamin, Thiokarbamid, Guanidinsulfocyanat, Verbindungen der Vanadinsäure und des Kupfers.

Über „sensibilisierende" und „desensibilisierende" Substanzen in der Gelatine vgl. auch E. Mankenberg (Dissertation Dresden 1924, zitiert nach Fr. Wentzel, Photogr. Chem. Ind. Dresden 1926, S. 17).

P. E. Henry[2]) hebt hervor, daß auch Bromsilberkollodiumemulsionen reifen und meint, daß man sich kaum vorstellen könne, daß in den organischen Bestandteilen des Kollodiums oder seiner Lösungsmittel sich Thiokarbamide oder ähnliche schwefelhaltige Körper fänden. In der Tat ist das sicherlich nicht der Fall. Das aber, was man bei Kollodiumemulsionen „Reifung" nennt, hat ja auch mit Keimen nichts zu tun und Bromsilberkollodiumemulsionen, wenigstens ohne Ammoniak bereitete, sind notorisch frei von Reduktionskeimen (s. S. 521). Bromsilberkollodium „reift" man durch überschüssiges Silbernitrat, das als „Sensibilisator" im ganz anderen Sinne wirkt, indem es vor allem adsorbierte Bromionen verdrängt, so daß ein

1) Die empfindlichkeitssteigernde Wirkung von Alkaloiden, insbesondere des Narkotins, auf Kollodiumplatten beobachtete schon A. von Hübl. („Die Kollodiumemulsion", Halle 1894. S. 35 u. 52.

2) Revue franç. de Phot. 1925, S. 292.

„Silberkörper“ im Sinne von Fajans und Frankenburger (s. Kap. XV) entsteht. Hinzu kommt die Akzeptorwirkung des überschüssigen adsorbierten Silbernitrates. Aus den Erwägungen von Henry sieht man indessen, daß die Bedeutung der Schwefelsilberkeime im Sinne der Sheppardschen Untersuchungen nun wieder leicht überschätzt, ja dieses Moment als einziges angesehen wird. Ich verweise demgegenüber auf die S. 29 beschriebene starke Reifung durch bloße Reduktionskeimbildung bei Verwendung des ganz schwefelfreien Gummi arabicums bzw. der Arabinsäure. Es darf wohl auch darauf hingewiesen werden, daß auch nach Sheppards Angaben die Unterschiede zwischen sonst gleich konstruierten Bromsilbergelatineemulsionen in der Empfindlichkeit, soweit diese auf Unterschieden in der Gelatine beruhen, nur innerhalb der Grenzen zwischen 1 und 9 schwankten. Diese Differenz wäre zwar vom technischen Gesichtspunkte aus von großer Bedeutung, besagt aber im Verhältnis zu den sonst möglichen enormen Unterschieden nicht so viel, daß man die ganze Reduktionskeimtheorie fallen lassen könnte.

Von E. J. Wall (Amer. Phot. 1926, Bd. 20, S. 219; zitiert nach Chem. Ztg. 1926, S. 108) wird im Anschluß an die wichtige Entdeckung von S. E. Sheppard über die Bedeutung des Gehaltes der Gelatine an Thiokarbamiden für die Lichtempfindlichkeit der Emulsionen darauf hingewiesen, daß Newton schon 1874 eine Steigerung der Lichtempfindlichkeit von nassen Kollodiumplatten durch Zugabe von Senföl erhielt.

Weitere Veröffentlichungen in dieser Frage: H. H. Schmidt, Phot. Ind. 1925, Nr. 44, hierzu Erwiderung von Sheppard, ebenda Nr. 52, A. Steigmann, Phot. Ind. 1926, Nr. 17. P. Knoche, ibidem.

Die Veröffentlichung der im vorstehenden wiedergegebenen Arbeit von Sheppard erregte nicht nur in der Fachliteratur, sondern auch in Blättern allgemeineren Inhalts verständliches Aufsehen. Es wurde allen Ernstes kolportiert, daß die Empfindlichkeit der photographischen Platten in Zukunft auf das 100 fache gesteigert werden könne. Sheppard selbst hatte nie etwas derartiges behauptet, wie sein Orginalaufsatz zeigt. Aber „die 100 fache Empfindlichkeit“ wurde doch auch in ernsthaften Fachzeitschriften diskutiert. So schrieb „Camera“ (Luzern) 1925, S. 50:

„Die Plattenempfindlichkeit hat mit den optischen Fortschritten nicht Schritt gehalten. Die 22 und 23 Scheiner sind meistens nur auf den Etiketten der Plattenschachteln, nicht jedoch in Wirklichkeit vorhanden, wie mehrfache Enunziationen der Forscher besagen. Weshalb sollte hier der Weg verrammelt sein? Eine 100fache Erhöhung der Plattenempfindlichkeit würde ungeahnte Folgen haben. Man würde

mit einer Lichtstärke des Objektivs von f: 20 Augenblicksaufnahmen machen können, denen ein Objektiv von der Lichtstärke f: 2 gerade gewachsen wäre. Mit der teuren Optik wäre es dann wohl zu Ende.

Da die Tiefenschärfe bei dieser geringen Öffnung schon groß ist, fiele die Einstellarbeit zum größten Teile dahin. Es wären Apparate der einfachsten Art, ja sogar Lochkameras zu schnellsten Aufnahmen möglich, kurz, es käme ein ungeahnter Aufschwung in die Photographie. Zwei Hindernisse wären zu beheben. Erstens wäre das lichtschwache Bild auf der Mattscheibe schwer einstellbar, vielleicht ein Grund um lichtstärkere Objektive zu behalten, wenn man auf die Einstellung in gewissen Fällen nicht verzichten wollte, und es müßten schnellere Verschlüsse gebaut werden, denn $^{1}/_{1000}$ Sekunde wäre für derart rapide Platten bei gutem Licht eine viel zu lange Belichtungszeit. Und wer sagt uns, daß die hundertfache Empfindlichkeit die Grenze ist? Prof. Nernst hat der Plattenempfindlichkeit noch viel weitere Grenzen gesetzt[1]). Daß man beim Negativmaterial nicht am Ende angelangt ist, scheint

1) Die vielbesprochene Prognose von Nernst für die Zukunft der Trockenplattenindustrie sei hier nach einem Referate der „Chemikerzeitung" wiedergegeben.

„Auf der Hundertjahrfeier Deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig vom 17. bis 24. September 1922 hielt W. Nernst einen Vortrag über die bisherigen Anwendungen der Quantenlehre auf photochemische Prozesse.

Die Untersuchungen der letzten Jahre führten dazu, nachzuweisen, daß das Einsteinsche photochemische Äquivalenzgesetz nicht mehr als gültig angesehen werden kann. Der photochemische Prozeß ist anzusehen als Übergang eines Stoffes in eine energiereichere Form. Das Licht bewirkt nicht primär eine Spaltung, sondern nur eine Aufnahme von Energie; was dann geschieht, geht das Licht nicht mehr an, sondern ist eine reine Dunkelreaktion. Nernst beschäftigte sich dann mit der wichtigsten Anwendung dieser Ansicht, nämlich den Vorgängen in der photographischen Platte. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, daß unsere besten photographischen Platten noch 600 mal empfindlicher sein könnten, was kein Vorwurf gegen die hochentwickelte photographische Industrie sein soll, sondern nur zeigt, daß wir noch durch Auswertung der neuesten Untersuchungsergebnisse mehr erreichen können. Die Wege hierzu sind bereits beschritten und es ist zu hoffen, daß wir den noch kleinen Nutzeffekt der photographischen Platten steigern können. In Zukunft ist eine unmittelbare Prüfung der Qualität der Platten möglich. Die Merkwürdigkeit der Quantentheorie tritt nirgends mehr zutage als bei der photographischen Platte. Es zeigt sich hier eine gewisse Beziehung zwischen dem Äquivalenzgesetz und dem Gesetz von Faraday, mit dem man auch sehr lange operierte, ohne sich eine Vorstellung von den Möglichkeiten dieses Gesetzes machen zu können. Auch bei den photochemischen Prozessen der Platte ist uns noch nicht bekannt, wie wir die angewandten Rechnungsregeln der Quantenlehre logisch zu begründen haben."

(Chemikerzeitung 1922, Nr. 117, S. 824).

Dieses Referat entspricht nach persönlichen Mitteilungen des Herrn Prof. J. Eggert nicht ganz den Tatsachen, bzw. gibt die Ansicht von Nernst in dieser Frage nicht richtig wieder. In der Arbeit von Eggert und Noddack S. 243 wird berichtet, daß auf 300 absorbierte Quanten nur ein entwickeltes Bromsilberkorn kommt. An diesen Befund hatte Nernst die Bemerkung geknüpft, daß die photographische Platte, wenn man jedes Quant sichtbar machen könnte (hypothetisch!), 300mal empfindlicher werden müßte.

sicher. Die Kinematographie würde von einem derart rapiden Aufnahmematerial ungeheuren Nutzen ziehen. Was hier möglich wäre, entzieht sich geradezu der Voraussage. Wäre dann noch eine Erhöhung der Feinkörnigkeit der Platten in ähnlichem Ausmaße erreichbar, dann wäre die mikroskopisch kleine Kamera möglich und damit eine ganz neue Aera der Photographie eingeleitet, von der wir Heutigen uns kaum einen Begriff machen können. Doch das alles ist schöne Zukunftsmusik und uns bleibt nichts anderes übrig als — Abwarten. „Qui vivra verra."

Sheppard hat sich auch selbst gegen die Übertreibungen der Reporter gewendet, indem er in einem Artikel in der „Kinotechnik" 1926, S. 11 betont, „daß die neuen Entdeckungen auf diesem Gebiete uns keineswegs berechtigen, eine außerordentliche Zunahme der Empfindlichkeit der Emulsion schon in der nächsten Zukunft zu erwarten." Er sagt:

„Es traf sich sehr unglücklich, daß der erste amerikanische Pressebericht über meine Entdeckung eines der in der Tagespresse aller Länder üblichen Mißverständnisse enthielt. Der Augenschein hat gezeigt, daß in Abwesenheit der sensibilisierenden Körper Emulsionen von sehr geringer Empfindlichkeit hergestellt werden können, deren Empfindlichkeit man durch nachträglichen Zusatz dieser Stoffe auf ein mehrfaches steigern könnte. Diese Tatsachen wurden durch einen sensationslüsternen Reporter, während der Verfasser in Europa abwesend war, in der Weise ausgeschlachtet, daß er die Behauptung aufstellte, die Herr Dr. Knoche im Anfang seines Artikels tadelt. Jedoch wurden diese Aussprengungen von mir richtig gestellt, [1]) sobald sie mir zu Augen kamen.

Wenn wir auch keine ungeheuerliche Zunahme der Empfindlichkeit erwarten dürfen, so doch eine Verdichtung unserer Kenntnisse von der Grundlage der Photographie, nämlich der Emulsionsbereitung, und vielleicht auch die fabrikmäßige Herstellung von Emulsionen, welche die heutigen an Empfindlichkeit wesentlich übertreffen."

Adsorptionswirkungen der Gelatine.

Es wurden in den voraufgehenden Kapiteln schon mehrfach eigenartige Erscheinungen berührt, die auf der Adsorptionswirkung der Gelatine beruhen. So wurde auch S. 85 das zunächst sehr auffällige Phänomen gestreift, daß die Chlorsilberauskopierschichten in Kollodium, die in der Praxis stets auf sogenanntes Barytpapier aufgetragen werden, d. h. eine aus Bariumsulfat und Gelatine bestehende Unterschicht besitzen, praktisch ganz unbrauchbar sind, wenn man sie einfach auf Glas gießt. Der Unterguß von Gelatine ist bei den Auskopierkollodiumschichten deshalb eine unerläßliche Vorbedingung, weil bei einfacher Glasunterlage die bildgebenden Salze aus der Kollodiumhaut auswandern und sich in relativ grobkristallinischer Form ausscheiden, die sie für den photographischen Zweck ganz unbrauchbar macht.

Prägnanter als bei den verhältnismäßig kompliziert zusammen-

1) B. J. 435, July 17, (1925).

gesetzten Auskopierschichten läßt sich die Wirkung des Gelatineuntergusses auf folgende Weise zeigen.

Man fügt zu 125 ccm 2proz. Kollodium 3 g Silbernitrat, gelöst in 3 ccm Wasser und 20 ccm Alkohol, und alsdann 1 g Zitronensäure, gelöst in 10 ccm Alkohol. Man erhält so eine sehr feinkörnige Emulsion von Silberzitrat. Gießt man nun diese einerseits auf reines Glas, andererseits auf eine mit Gelatine überzogene Platte, so beobachtet man nach einigen Minuten einen großen Unterschied. Die untergußfreie Kollodiumschicht verliert zunächst die Trübung durch das Silberzitrat vollständig und wird klar durchsichtig, während die Schicht auf Gelatineunterguß an Trübung sogar noch etwas zunimmt, wahrscheinlich infolge einer Reifung

Abb. 75.

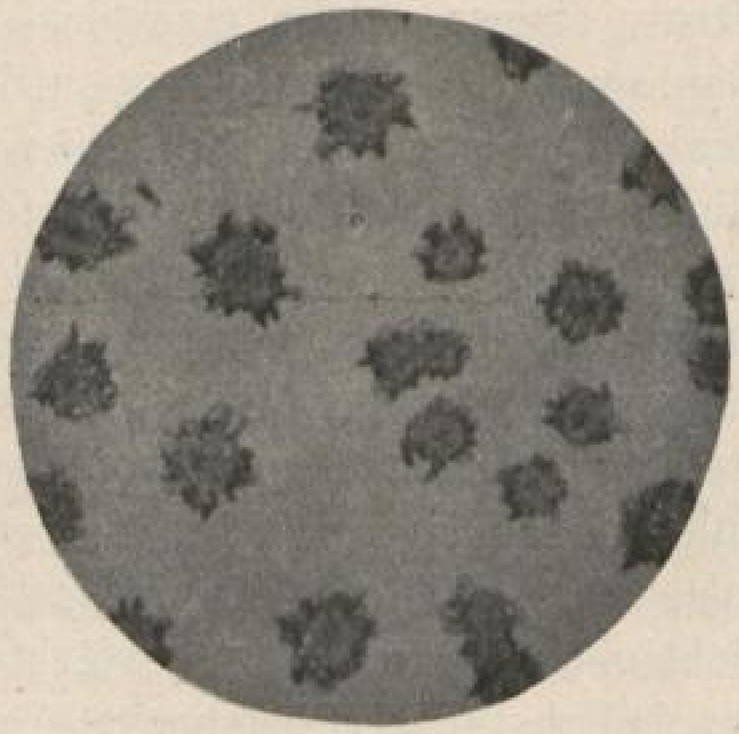


Abb. 76.

noch während des Trocknens; im übrigen bleibt diese Schicht dann unverändert. Nach einiger Zeit bilden sich oben auf der untergußfreien Kollodiumschicht relativ große Kristalle, die bei 100facher Vergrößerung das Bild der Abb. 75 geben. Gießt man unter sonst gleichen Verhältnissen die Kollodiumschicht allein mit Silbernitrat in der angegebenen Menge, so erhält man auf dem Gelatineunterguß wieder eine klare Schicht, während auf der reinen Glasplatte das Silbernitrat auskristallisiert (Abb. 76). Gießt man endlich die Schichten nur mit Zitronensäure, so tritt in keinem Falle eine Kristallisation ein.

Von diesen Ergebnissen erscheint zunächst nur die Tatsache auffallend, daß beim Trocknen der Silberzitrat-Kollodiumemulsion auf der untergußfreien Platte zuerst jede Trübung verschwindet. Dies ist offenbar nur dadurch zu erklären, daß nach dem Ver-

dunsten des Alkoholäthers überhaupt kein Silberzitrat mehr bestehen bleibt, sondern nur mehr eine Mischung von Silbernitrat mit freier Zitronensäure vorhanden ist. Denn bekanntlich bildet sich aus Silbernitrat und freier Zitronensäure nur in alkoholischer Lösung Silberzitrat, nicht dagegen in wässeriger Lösung. Ist nun aber eine Unterlage von Gelatine vorhanden, so wirkt diese durch ihr Adsorptionsvermögen für die diffundierende Salpetersäure wie in andern Fällen praktisch wie ein Alkali und das nicht diffusible Silberzitrat bleibt in der Kollodiumhaut bestehen.

Als analoge Fälle der Adsorptionswirkung der Gelatine seien folgende angeführt. Fügt man zu der klaren Mischung von Bleinitrat und Zitronensäure Gelatinelösung, so entsteht kolloides Bleizitrat, ebenso erhält man das Tartrat, Phosphat und Gallat. Da man sonst Schutzwirkungen der Gelatine erwartet, so sind diese Reaktionen zuerst einigermaßen überraschend, sie sind aber recht allgemein. Die unlöslichen Kupferverbindungen der Gallussäure, des Pyrogallols und des Tannins bilden sich, wenn man zu der klaren hellgrün gefärbten Mischung von Kupfersulfat oder Kupferchlorid mit jenen Körpern Gelatine- oder Eiweißlösung zufügt. Es entstehen dabei Emulsionen von derselben braunen Farbe, wie sie die unlöslichen Niederschläge zeigen, wenn man anstatt der Kupfersalze starker Säuren Kupferazetat verwendet. Auch die durch vorsichtigen Säurezusatz entfärbten verdünnten Lösungen des Isozyaninfarbstoffes Pinachrom erhalten durch Gelatinelösung, besser noch durch Eiweißlösung ihre Farbe wieder. Auch Seide, ja sogar Filtrierpapier wird in der farblosen schwach essigsauren Lösung von Pinachrom stark angefärbt. In allen diesen und vielen andern Fällen wirkt das Adsorbens praktisch wie der Zusatz von Alkali oder etwa von Natriumazetat.

Aus dem Unterschiede in der Form der Kristallisationen in den Abb. 75 und 76 kann man nicht etwa schließen, daß im ersteren Falle etwas anderes, nämlich Silberzitrat, vorhanden sei, denn der Kristallisationsprozeß und die dabei entstehenden Formen sind ja immer im hohen Grade von dem Wassergehalte und den sonstigen Löslichkeitsverhältnissen abhängig, wie z. B. ganz ähnliches auch bei der Entstehung von Bromsilberkristallisationen durch Reifung von Bromsilbergelatine durch Ammoniakdampf beobachtet[1]) wurde.

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1913. S. 135.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das starke Adsorptionsvermögen der Gelatine ist also schon von großer Bedeutung für die Vorgänge, die in der auf ihr liegenden Kollodiumhaut sich abspielen. Um so mehr kann sich natürlich diese Wirkung geltend machen, wenn die in Frage kommenden Agenzien sich innerhalb der Gelatine selbst bilden. Die Rolle der typischen Kolloide, wie aber auch der Papierfaser usw. als Adsorbentien ist in der Photographie bisher viel zu wenig beachtet worden; man hat immer nur an die „Sensibilisatoren"-Wirkung während der Belichtung gedacht und übersehen, daß schon vor der Belichtung die Verhältnisse durch Adsorptionswirkungen ganz ausschlaggebend beeinflußt werden. Besondere Beachtung verdient bei diesen Reaktionen die Tatsache, daß jene Adsorptionswirkungen anscheinend nicht nur von der möglichst ausgeprägten Kolloidnatur des Adsorbens abhängen, sondern auch einen mehr oder weniger offensichtlichen kolloiden Dispersitätsgrad des sich bildenden Schwermetallsalzes vorauszusetzen scheinen. Ein ganz analoges Verhalten zeigen auch die zahlreichen früher von mir beschriebenen Vorgänge bei der Gerbung[1]): die Metallsalze erleiden beim Zusammentreffen mit Gelatine usw. eine Spaltung in Oxydhydrosol und Säure; die Kolloide wirken wie eine stark ausgeprägte Hydrolyse. Auch Silbernitrat wird nun von der Gelatine offenbar in ähnlicher Weise wie etwa Eisenchlorid aufgenommen, d. h. es ist hydrolytisch abgespaltenes Silberoxyd in der Gelatine vorhanden. Auf diese Überführung des Silbernitrates in Silberoxyd sehr hochdisperser Form glaube ich auch die „sensibilisierende" Wirkung der typischen Kolloide wie des Albumins und der Gelatine, aber auch der Papierfaser und anderer Substanzen mit hochentwickelter Oberfläche, wenigstens zum Teil zurückführen zu dürfen.

Bekanntlich ist Silbernitrat auch in Lösung praktisch so gut wie lichtunempfindlich, dagegen färben sich Silbernitratlösungen auf Papier, Eiweiß, Gelatine usw. photochemisch verhältnismäßig rasch. Daß Silberoxyd an sich relativ lichtempfindlich ist, läßt sich an einer Silberoxyd-Gelatineemulsion zeigen, die ich in folgender Weise herstellte. Zu 50 ccm 10 proz. gereinigter Gelatinelösung wird 1 ccm 10 proz. chlorfreier Natronlauge gegeben und die auf Glas in dünner Schicht erstarrte Gallerte in 5 proz. Silbernitrat-

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie (Dresden 1908) 121.

lösung zwei Minuten lang gebadet. Es entsteht eine weiß opalisierende „Emulsion“, die nach dem Trocknen einen leichten gelblichen Ton hat. Gleichzeitig wurden alkalifreie Schichten gesilbert und die getrockneten Platten nebeneinander belichtet. Es zeigte sich hierbei, daß die vorher mit Alkali versetzte, also jetzt relativ viel Silberoxyd enthaltende Platte bereits eine dunkle Braunfärbung angenommen hatte, während die nur in Silbernitrat gebadete Schicht nur einen leichten Gelbstich hatte.

Man kann aus diesem Versuche eine immerhin relativ große Lichtempfindlichkeit des Silberoxydes folgern und wird daher einen Teil der Wirkung der Papierfaser, der Gelatine usw. auf das an sich lichtunempfindliche Silbernitrat schon in die Zeit vor der photochemischen Reduktion verlegen müssen, wo die Spaltung in Oxydhydrosol und Säure infolge der Adsorption durch die „Bildträger“ erfolgte.

Vielleicht spielt auch bei der Lichtempfindlichkeit der Silbernitrat**lösung** die **Hydrolyse** eine Rolle. Während reines festes Silbernitrat ganz lichtbeständig ist, scheiden Silbernitrat**lösungen** bei genügend intensiver Belichtung Metallflitter aus [1]. Die Hydrolyse wird auch ihrerseits nach den Untersuchungen von F. **Kohlrausch**[2] durch Belichtung beschleunigt. Das Leitvermögen einer Platintetrachloridlösung wird nach **Kohlrausch** bei längerer Belichtung schließlich so groß, als ob das ganze Chlor in Form von HCl anwesend wäre. Ähnlich wirkt das Licht auf Wasserstoffplatinchlorid H_2PtCl_6. Es ist naheliegend, auch bei der Lichtempfindlichkeit der Silbernitratlösungen an eine derartige Wirkung der Hydrolyse zu denken.

Es soll hier eine Spekulation darüber nicht unterdrückt werden, aus welchem Grunde wohl gerade nur die „unlöslichen“ Silbersalze eine verhältnismäßig so große Lichtempfindlichkeit zeigen, während die löslichen Salze (auch die Komplexsalze!) so außerordentlich wenig empfindlich sind. Es scheint mir, daß der grundsätzliche Unterschied der Reaktionen in **heterogenen Systemen** als die tiefere „Ursache“ der Lichtempfindlichkeit der Silberhaloide anzusehen ist, Wenn beispielsweise das Chlor aus dem Chlorsilber photochemisch abgespalten wird, so tritt gleich ein ziemlich kompliziertes Verhältnis auf: das gebildete Silber bleibt im Chlorsilber festgelöst und ist schon aus diesem Grunde der Umkehrung der Reaktion schwer zugänglich. Im Verhältnis zu dem iondispersen Silber, das bei der Zersetzung etwa des Silbernitrates entstehen muß, ist der Dispersitätsgrad des aus Halogensilber gebildeten Silbers gering und auch dadurch die Wiedervereinigung mit dem Halogen sehr erschwert, während bei der photochemischen Zerlegung des Silbernitrates sich sehr bald ein Gleichgewichtszustand einstellen muß.

---

1) J. M. **Eder**, Photochemie (Halle 1906), 200.

2) Verhandl. d. Deutsch. physikal. Ges. **1**, 259 (1899); zitiert nach Arch. f. wiss. Phot. **2**, 121 (1900).

Die bakterizide Wirkung der Silbersalze auf die Gelatine.

Während die Gelatine bekanntlich einer der besten Nährböden für Bakterien ist und eine Gallerte bei mäßiger Temperatur in wenigen Tagen bis zur völligen Verflüssigung unter Entwicklung übler Gerüche von Schwefelwasserstoff und anderen Zersetzungsprodukten fault, ist die Bromsilbergelatineemulsion gegen den Angriff von Bakterien sehr widerstandsfähig. Auch gegossene Bromsilbergelatineplatten verfallen wohl auch unter ungünstigen Umständen kaum einem eigentlichen Fäulnisprozeß, während andererseits Negative wieder sehr leicht einer Zerstörung durch Bakterien während der Trocknung unter ungünstigen Umständen unterliegen. Das zerstörende Werk der Mikroorganismen auf trocknende Negative äußert sich in den bekannten „Kometen“: Die Bakterienkolonie verflüssigt an punktförmig verteilten Stellen die Gelatine und die silberhaltige Lösung sinkt der Schwere folgend senkrecht nach unten und erzeugt den „Kometen“.

Die mehr oder weniger stark gegen die Bakterienwirkung gerichtete Rolle des der Gelatine inkorporierten Silbersalzes ist nun eine Funktion der Löslichkeit des betr. Silbersalzes.

Die Silberhaloide pflegt man als „praktisch“ unlöslich zu bezeichnen, wenn es auch nach den Gesetzen der physikalischen Chemie überhaupt keinen absolut unlöslichen Körper gibt und sich durch Leitfähigkeitsmessungen die Löslichkeit der schwerlöslichen Silberverbindungen sogar genau bestimmen läßt.

Den Praktikern aus den Betrieben zur Herstellung photographischer Schichten ist es bekannt, daß gründlich gewaschene Chlorsilberemulsionen oder damit begossene Trockenplatten oder Papiere einen sehr starken metallischen Geschmack besitzen, während dieser bei Bromsilberemulsionen schon weniger ausgeprägt ist. Ein großer Unterschied in der Löslichkeit ist also schon auf diese einfache Weise festzustellen. Die Löslichkeit selbst des Chlorsilbers ist aber doch so gering, daß es keinen merklichen Einfluß ausübt, ob man derartige Emulsionen mehr oder weniger lange wäscht.

Die Wasserlöslichkeit der schwerlöslichen Silbersalze ist folgende:

Chlorsilber	$1{,}5 \times 10^{-5}$
Bromsilber	$7{,}15 \times 10^{-7}$
Jodsilber	$1{,}05 \times 10^{-8}$
Schwefelsilber	$1{,}0 \times 10^{-17}$

H. Bechhold stellte nun eine Untersuchung an: „Die Löslichkeit schwerlöslicher Silberverbindungen, demonstriert an ihrer keimschädigenden Wirkung[1]), die für alle Photographierenden von großem Interesse ist und daher hier referiert werden möge.

Die keimtötende Wirkung von Metallen und deren Salzen ist schon sehr lange bekannt. Schon der Botaniker Nägeli beobachtete, daß Kupferstücke, die in einem Kolben mit Wasser gelegen hatten, aber wieder herausgenommen waren, die Ansiedlung von Süßwasseralgen an denjenigen Stellen hinderten, an denen früher einmal die Kupferstücke gelegen hatten. Diese starke Wirkung metallischen Kupfers ist nicht so sehr überraschend mehr, wenn man erfährt, daß nach Ficker mit Kupfersulfat noch in einer Verdünnung von 1 zu 50 Millionen entwicklungshemmende Wirkungen auf Bakterien erzielt werden. Nach Bechhold erwiesen sich Flaschen, in denen sich Quecksilbersalze oder Silbernitrat befunden hatten, trotz bestem Auswaschen als unbrauchbar für Bakterienkulturen.

Diese enorm feine Reaktion der Mikroorganismen benutzt nun Bechhold zu einer sehr originellen Demonstrationsmethode der Löslichkeit von schwerlöslichen Silberverbindungen. Bechhold beimpfte Nähragar mit Staphylokokkenkulturen, goß sie in Petrischalen aus und legte nach dem Erstarren auf den Agar kleine Filtrierpapierscheiben, auf die verschieden schwerlösliche Silberverbindungen feucht aufgestrichen waren. Diese Schalen ließ Bechhold vier Tage lang im Dunkeln bei Zimmertemperatur stehen, um das Bakterienwachstum zu hindern. Während dieser Zeit konnten die Silbersalze in den Agar hineindiffundieren. Alsdann wurden die Schalen in den Brutschrank gestellt, wobei die Staphylokokken auskeimen konnten. Bereits nach 24 Stunden sah man um die Papierscheiben einen keimfreien Hof, der von üppigem Bakterienwachstum umgeben war. Bechhold hat seiner Arbeit höchst interessante Abbildungen beigegeben, die auch in einem Referat des Herausgebers dieses Buches, Phot. Rundschau 1920, S. 24, reproduziert worden sind und auf die ich daher verweisen möchte.

Die von Bechhold seiner Abhandlung beigegebenen Tabellen und Mikrophotogramme zeigen deutlich den Unterschied in den Löslichkeiten der verschiedenen Silbersalze, die trotz vieler Kompli-

1) Kolloid-Zeitschr. Bd. XXV (1919) S. 158.

kationen unverkennbar hervortreten. Man sieht dort, daß Schwefelsilber mit der geringsten Löslichkeit das Bakterienwachstum überhaupt nicht hindert: die Bakterien wuchern bis direkt an die Ag_2S-Scheiben heran. Bei Jodsilber finden wir einen ganz schmalen Hof, der sich bei Bromsilber verbreitert. Bei Silberverbindungen mit der Löslichkeit zwischen 1,7 und $2{,}7 \times 10^{-4}$ erzeugen alle eine keimfreie Zone, die zwischen 14 und 19 mm breit ist.

Die in seinen Abbildungen hervortretende Wirkung einer Silbermünze bezeichnet Bechhold selbst als nicht maßgebend für die Löslichkeit des Silbers, da hier ja eine kupferhaltige Legierung vorliegt. Doch gab merkwürdigerweise ein Versuch mit reinem Silber auf Agar das gleiche Resultat. Immerhin hält Bechhold das Resultat mit dem Silber für einen neuen überzeugenden Beweis dafür, daß auch bei der keimtötenden Wirkung metallischen Silbers keine mysteriösen Kräfte tätig sind, sondern die Keimschädigung nach physikalisch-chemischen Gesetzen erfolgt, wie sie sich aus der Löslichkeit ergeben.

Weitere interessante Versuche und Schlußfolgerungen von Bechhold mögen in der Originalarbeit nachgesehen werden.

Über die kolloidchemischen Verhältnisse in den Kollodiumschichten.

In einer interessanten Untersuchung „Über das Auflösungsvermögen photographischer Schichten und die Wiedergabe feiner Details“ machte 1912 Erich Lehmann [1]) folgende Angabe über das Verhalten von Kollodiumtrockenplatten:

„Nasse Platten waren vielfach gewaschen worden, um ihre Haltbarkeit zu erhöhen, und man hatte sie brauchbar gefunden, wenn auch die Empfindlichkeit stark gesunken war, aber die Erfahrungen mit getrockneten Platten waren sehr ungünstige gewesen. Nach den gewöhnlichen Angaben sollen sie vollkommen unbrauchbar sein, wie Lüppo-Cramer [2]) angibt, wegen der Verhinderung der Entwicklung infolge Eintrocknens der Schicht. Bei meinen Versuchen fand ich diese Erfahrungen nicht bestätigt. Gut gewaschene Kollodiumplatten wurden getrocknet und verschieden, teils mit Metolsilber, teils mit Metolquecksilber, teils mit alkalischen Entwicklern entwickelt und gaben, besonders bei reichlichem Gehalt an Bromsilber, außerordentlich befriedigende Resultate. Die Empfindlichkeit bleibt bei reinen Bromsilberplatten kaum hinter den gewaschenen und naß exponierten zurück, bei Jodsilberplatten allerdings stärker, von einer Verhinderung der Entwicklung konnte ich nichts bemerken.“

Diese Angabe Lehmanns schien mit einer Reihe gut beglaubigter Tatsachen nicht im Einklang zu stehen und die Lösung dieses Widerspruches Aussicht auf neue Erkenntnis zu versprechen. Lesen wir in der historischen Fundgrube unserer Wissen-

1) Zeitschr. für Reproduktionstechnik 1912, S. 167.

2) Phot. Korr. 1904. S. 66 u. f.

schaft, in Eders Geschichte der Photographie nach, so finden wir die Angabe [1]), daß zu den Zeiten des nassen Verfahrens „die Sehnsucht aller Photographen" darin bestand, an Stelle des nassen ein Trockenverfahren einzuführen. Dafür, daß man im allgemeinen diese Sehnsucht nicht einfach durch bloßes Trocknenlassen der nassen Schichten befriedigen konnte, spricht eigentlich schon allein die außerordentlich umfangreiche Literatur über die sogenannten Präservative, die man als erforderlich erkannte, um die Entwickelbarkeit der getrockneten Kollodiumschicht zu bewahren. Hierüber schreibt Eder l. c.:

„Da die gesilberte Kollodiumbadeplatte sich mit anhängendem Silberbade überhaupt nicht trocknen läßt (Zerfressen der Schichten unter Bildung von Kristallisationserscheinungen) und nach dem Waschen und Trocknen ihre Empfindlichkeit fast ganz einbüßt, so suchte man „Präservative", welche die Empfindlichkeit der trockenen Kollodiumschicht bewahren sollten."

Einige weitere Zitate drücken deutlicher die Ansicht aus, daß der Zweck der Präservative darin bestand, die Poren der Kollodiumhaut beim Trocknen offen für die Entwicklung zu erhalten.

„Richard Hill Norris in England war wohl der erste, welcher den Nutzen eines Gelatineüberzuges als Präservativ für Kollodiumtrockenplatten erkannte" .... „um die Poren der Kollodiumhaut offen zu erhalten".... „Der Hill Norris-Prozeß ist deshalb beachtenswert, weil der Nutzen der Gelatine und die Rolle der Präservative für die Struktur der Kollodiumschicht in ihm klar erkannt sind," (Eder, a. a. O. S. 274.) Ferner: „Anfangs suchte man die Jodsilberschicht des nassen Verfahrens durch Überziehen mit Honig feucht und empfindlich zu erhalten. Lyte und Shadbold empfahlen 1854 zuerst den Honig als Präservativ [2])."

Nicht nur bei den durch Baden gesilberten Jodbromsilberschichten, sondern auch bei den später erfundenen Bromsilberkollodium-Emulsionen ohne Silberüberschuß stieß man auf die Schwierigkeit des Entwickelns der eingetrockneten Platten. Warnerke [3]) empfahl vor der Entwicklung die eingetrocknete Schicht mit Alkohol anzufeuchten, um die Schicht aufzuweichen; dann soll man unter dem Wasserhahn waschen, bis die Fettstreifen verschwunden sind. Auch Eder selbst gibt S. 433 hierüber folgendes an:

„Bevor trockene Kollodiumemulsionsplatten mit dem Entwickler behandelt werden, pflegt man sie mit Alkohol zu übergießen und denselben durch mehrere Sekunden herumfließen zu lassen, damit die Kollodiumschicht durchdrungen und die Poren geöffnet werden." An anderen Stellen wird allerdings angegeben, daß die Bromsilberkollodium-Emulsionsplatten getrocknet verwendet werden können [4]), ferner, daß durch Gummizusatz die Poren des Kollodiums offen gehalten werden und daher die Entwicklung nach dem Trocknen sicher und ohne Fleckenbildung vor sich geht [5]).

Auch in späteren Veröffentlichungen findet man vielfach die alten Angaben bestätigt, so von R. Ed. Liesegang [6]): „Die nassen Platten müssen belichtet

1) Eder, Geschichte der Photographie. Halle 1905, S. 271.
2) Eder, Handbuch, II. Teil, 2. Aufl., Halle 1898, S. 169.
3) Eder, l. c, Bd. II, S. 429.
4) Eder, l. c. Bd. II, S. 415.
5) Eder, l. c. Bd. II, S. 398.
6) R. Ed. Liesegang, Photogr. Chemie. Düsseldorf 1898, S. 87.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

und entwickelt werden, während sie noch feucht sind. Durch das Eintrocknen der Schicht würde sich das Kollodium so sehr zusammenziehen, daß der Entwickler später kaum mehr eindringt." Derselbe Forscher[1]) machte auch darauf aufmerksam, welche große Rolle die Erhaltung der Permeabilität der Kollodiumhaut für den Auskopierprozeß spielt. Die im Zelloidinpapier enthaltenen Salze ermöglichen nach Liesegang überhaupt erst den Tonungs- und Fixierprozeß, indem sie die Poren offen halten. Nach einmal erfolgtem Trocknen des ausgewaschenen Zelloidinpapieres soll überhaupt keine gute Tonung mehr eintreten können. Auch trotz der löslichen Salze kann aber ein Verhornen eintreten, kennbar am Rollen und Brechen der Schicht, sowie am schlechten Tonen, wenn das Papier zu alt wird. Die Salze werden nämlich aus der Schicht herausgepreßt, besonders wenn infolge des Zutrittes von Feuchtigkeit eine Wanderung der Salze erleichtert wird. Selbst der vielfach übliche Zusatz von Glyzerin zur Chlorsilberkollodium-Emulsion für Zelloidinpapier [2]) verhindert nach Gaedicke[3]) auf die Dauer nicht das Verhornen der Schicht, weil durch die Hygroskopizität des Glyzerins jener Herauswanderungsprozeß der löslichen Salze unterstützt wird. Nach späteren Angaben von R. Ed. Liesegang [4]) tritt unter Umständen infolge einer intermediären Löslichkeit des Chlorsilbers in z. B. Chlorlithium selbst eine Herauswanderung des Chlorsilbers aus einer Chlorsilberkollodiumschicht ein. Die Impermeabilität der eingetrockneten Zelloidinschicht ist nach Liesegang so vollständig, daß sogar die Reaktion des Silbers mit Kupferbromid nicht mehr eintritt und auch keine Fixierung mehr erfolgt. Die Undurchlässigkeit der Zelloidinhaut bietet neben den erwähnten Nachteilen auch den Vorteil, daß das fertige und einmal eingetrocknete Bild sehr widerstandsfähig gegen die Atmosphärilien ist [5]).

Scheinen nach den mitgeteilten Angaben also auch Widersprüche zwischen den alten Befunden und denen von E. Lehmann zu bestehen, so könnte man die Ursache der Meinungsverschiedenheiten, wie so oft in photographischen Dingen, in der Art der verwendeten Materialien suchen. In der Tat ist die Nitrozellulose ebenso wie die Gelatine, ein nichts weniger als wohl definierter Stoff. Dies läßt sich schon aus der klassischen Untersuchung über das Pyroxylin von Eder[6]) aus dem Jahre 1879 ersehen und durch vielfache photographische Erfahrungen aus älterer Zeit belegen. Schon der bereits erwähnte Hill Norris[7]) erkannte 1856 den wichtigen Einfluß der Art des Pyroxylins auf Trockenplatten; er fand die Rückwirkung der Porosität und Zerreißlichkeit der Kollodionhaut auf die Empfindlichkeit und Entwicklungsfähigkeit der Trockenplatten. Man legte zu jener Zeit großen Wert darauf, daß die Kollodiumwolle sowie die Haut mürbe sei, da dann die Schichten vom Entwickler leichter durchdrungen werden. Auch die „Verunreinigungen" des Pyroxylins

1) R. Ed. Liesegang, Photogr. Physik. Düsseldorf 1899, S. 41.

2) A. Lainer, Eders Jahrbuch 1894, S. 207.

3) Liesegang, a. a. O.

4) Zeitschr. für biologische Technik und Methodik 1911, Bd. II, S. 151, „Kolloid-Zeitschrift", Bd. IV, S. 62.

5) Liesegang, Photographische Physik, S. 42.

6) Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien, 1879, II. Abt., März.

7) Eders Handbuch, II. Teil, S. 170.

spielen nach Eder [1]) eine große Rolle. Eder wies nach, daß die organischen Nebenbestandteile nicht, wie Hardwich und Monckhoven angenommen hatten, aus Nitroglukose, sondern aus einem anderen Körper beständen. Er nannte die gelbbraune amorphe Masse von schwach saurer Reaktion und bitterem Geschmack Pyroxylgummi. Nach Hardwich soll diese Substanz den Kollodionnegativen eine größere Intensität verleihen. Man könnte jenem ,,Pyroxylgummi", das je nach der Herstellung des Kollodiums in seiner Menge variieren soll, vielleicht die Rolle des porenoffenhaltenden ,,Präservativs" zusprechen. Auch der Wassergehalt, sowie das wechselnde Verhältnis von Alkohol zu Äther soll auf die Durchdringlichkeit der Schicht von Einfluß sein [2]). Selbst ein Nitrozellulose-Fachmann neueren Datums, H. Schwarz, [3]) betont noch die Lückenhaftigkeit unserer Kenntnisse von der Nitrozellulose, beziehungsweise dem Zelluloid. Er sagt: ,,Kolloidchemische Anschauungen haben noch kaum Eingang gefunden in diesen wichtigen Industriezweig. Ja, ihre Bedeutung ist noch nicht einmal erkannt und so kommt es, daß man über die paar mageren Erkenntnisse der molekularen Chemie, die den ganz anders gearteten Verhältnissen nicht Rechnung zu tragen vermag, überhaupt nicht hinauskommen will."

Es ist also sehr wohl möglich, daß Widersprüche in den Befunden verschiedener Autoren über die Natur der Kollodiumhaut manchmal auf eine Verschiedenartigkeit des ursprünglichen Materials zurückgeführt werden können und wohl auch nicht ausgeschlossen, daß die heutige Technik der Nitrozellulose-Herstellung bewußt oder unbewußt auch diejenigen Eigenschaften des Kollodiums geändert haben könnte, die die Grundlage der Angaben aus den fünfziger Jahren des vorigen Jahrhunderts bildeten. Darüber, inwieweit eine solche Möglichkeit tatsächlich zutrifft, lassen sich heute wohl kaum mehr Untersuchungen anstellen.

Die Frage nach der Durchlässigkeit von Kollodiumhäuten hat in neuerer Zeit dadurch ein erhöhtes allgemeineres Interesse gewonnen, daß man die Membranen zur Trennung der Kolloide benutzt. Schon seit langer Zeit werden Kollodiumsäckchen von den Bakteriologen zur Filtration von Mikroben verwendet [4]), G. Malfitano [5]), Duclaux, Lillie, endlich H. Bechhold mit seiner Methode der ,,Ultrafiltration" sind hier vor allem zu nennen [6]). R. Zsigmondy und R. Heyer [7]) weisen bei der Beschreibung ihres neuen Stern-Dialysators darauf hin, daß man das Eintrocknen der Kollodiumhaut vor dem Eintauchen in Wasser nicht zu weit treiben darf. Sie bestätigen die Angabe von Malfitano, daß man aus Kollodiumlösungen, die an Alkohol reicher sind als an Äther, durchlässigere Membranen erhält und daß durch Erhitzen beim Trocknen die Durchlässigkeit verringert wird. Bei ihren Untersuchungen über die Reinigung von Kolloiden durch Dialyse finden Zsigmondy und Heyer [8]), wiederum in Übereinstimmung mit Malfitano, daß die Porenweite

1) L. c. S. 195.
2) A. a. O., S. 204 und 206.
3) Kolloid-Zeitschr. Bd. XII (1913), S. 32.
4) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 33.
5) Zeitschr. für physikalische Chemie. Bd. LXVIII (1910), S. 243.
6) Zeitschr. für physikalische Chemie. Bd. LX (1907), S. 257—318, Bd. LXIV (1908), S. 328—342.
7) Kolloid-Zeitschr. Bd. VIII (1911), S. 123.
8) Zeitschr. für anorganische Chemie, Bd. LXVIII (1910), S. 172.

der Kollodiummembranen mit der Herstellungsart sehr variiert. Genaue Vorschriften zur Herstellung von Kollodiumfiltern für osmotische Beobachtungen an Kolloiden haben W. Biltz und A. v. Vegesack geliefert [1]. Sie erwähnen, daß es sehr wichtig ist, den Zeitpunkt richtig zu treffen, wo der Äther gerade genügend weit verdunstet ist, um die Haut ins Wasser zu bringen [2]. Wie bei der Silberung nasser Platten wird auch hier die Kollodiumhaut so lange in Wasser gespült, bis das Wasser der Oberfläche gleichmäßig adhäriert. Wichtige Untersuchungen über Kollodiumfilter verdanken wir auch A. Schoep [3], der die Porenweite durch Zusatz von Glyzerin und Rizinusöl reguliert.

Schoep sagt unter anderem von seinen Kollodiumsäckchen: „Beim Trocknen ziehen sie sich zusammen, werden hart, und können folglich zur Filtration und Dialyse nicht mehr benutzt werden, Die nach solcher Methode mit Glyzerinkollodium erhaltenen Säckchen haben denselben Nachteil. Beim Zusammenziehen des Kollodiums wird das Glyzerin ausgepreßt. (Übereinstimmung mit Liesegang und Gaedicke, Anmerkung von L.-C.) Weiter ist es schwer, zwei Säckchen zu verfertigen, die betreffs der Ultrafiltration identische Eigenschaften besitzen. Man erinnere sich an G. Malfitanos eigene Bemerkung, daß die zum Trocknen des Kollodiumhäutchens in Anspruch genommene Zeitdauer die Filtrationseigenschaften des letzteren zu beeinflussen vermag."

H. Bechhold [4] konstruierte einen besonderen Apparat zur „Ultrafiltration" der es ermöglicht, auch Kolloide voneinander zu trennen, je nachdem man Filter von, größerer oder geringerer Porenweite verwendet. Außer gehärteten Gelatineschichten benutzt Bechhold Papierfilter, die mit Eisessigkollodium imprägniert sind. Je nachdem diese Imprägnierung konzentrierter oder verdünnter angewendet wird, erhält man Filter von geringerer oder größerer Durchlässigkeit. Da Bechhold die Ultrafiltration unter erhöhtem Druck ausführt, arbeitet er unter wesentlich anderen Bedingungen als seine Vorgänger. Für die Frage nach der Permeabilität der Kolodiumschichten in photographischer Beziehung können die interessanten Untersuchungen Bechholds aber deswegen nicht herangezogen werden, weil Bechhold nicht die alkoholisch-ätherische Nitrozellulose-Lösung, sondern die in Eisessig verwendet. Wie der Forscher anführt [5], kann man für die Herstellung seiner Ultrafilter kein Alkoholätherkollodium verwenden, weil die Papierfilter im Vakuum imprägniert werden müssen und Alkoholäther hierbei siedet und Schaum bildet [6]. Bechhold [7] wies auch nach, daß eine reine Eisessigkollodiumhaut eine andere

1) Festschrift für Otto Wallach, Göttingen 1909, S. 163.

2) Rasches Verdunsten des Lösungsmittels bei Gegenwart von Feuchtigkeit hat auch einen erheblichen Einfluß auf die topographische Verteilung des Jodsilbers in einer Jodsilberkollodiumschicht, wie Schultz-Sellack (Poggendorffs Annalen der Physik, Bd. CXLIII (1871), S. 442) angab und der Verfasser bestätigte. („Photographische Rundschau" 1909, S. 247.)

3) Kolloid-Zeitschr,, Bd. VIII (1911), S. 80.

4) A. a. O.

5) Kolloid-Zeitschr. Bd. III (1908), S. 227.

6) Auch beim bloßen normalen Eintrocknen soll Kollodium sehr leicht lufterfüllte Hohlräume bilden, die vielleicht auch bei Permeabilitätserscheinungen zu berücksichtigen sind. (O. Bütschli, Über Strukturen, Leipzig 1898, S. 59.)

7) Zeitschr. für physikalische Chemie, Bd. LXIV (3), S. 338.

Struktur und damit auch eine andere Durchlässigkeit für Gase, Flüssigkeiten und kolloide Lösungen hat, als wenn dieselbe Haut auf einem Papierfilter erzeugt ist, Immerhin geht aus den Bechholdschen Untersuchungen hervor, daß geeignet präparierte Ultrafilter sehr wohl auch die Kolloide passieren lassen. Unter anderen auch kolloides Silber, während Zsigmondy und Heyer a. a. O. erwähnen, daß ihre Membranen vollkommen undurchlässig gegen kolloides Silber waren. In einer weiteren Arbeit gemeinsam mit E. Wilke-Dörfurt und A. v. Galecki betont Zsigmondy[1]), daß die Kollodiumfilter sich längere Zeit unter Wasser aufbewahren lassen, ohne sich zu ändern und daß sie selbst für Ultramikronen vieler Kolloidlösungen vollkommen undurchlässig sind. Man kann z. B. kolloides Gold, kolloides Eisenoxyd, Zinnsäurehydrosol, auch viele organische Kolloide, die durch sämtliche Papierfilter rückstandslos laufen, glatt abfiltrieren.

Für die Prüfung der Frage nach der Permeabilität des Kollodiums in den photographischen Schichten je nach seinen Zuständen war es wichtig, eine möglichst einfache Reaktion anzuwenden. Da, wie wir im weiteren Verlaufe dieses Kapitels sehen werden, die photographischen Reaktionen noch eine besondere Komplikation mit sich bringen, diese auch bei reinen Kollodiumschichten nicht in Frage kommen, so war es wünschenswert, einen anderen Prüfungsmodus für die Permeabilität oder Impermeabilität der Kollodiumhaut zu finden. Es zeigte sich, daß wässerige Farbstofflösungen hierzu sehr brauchbar sind, Ich verwendete besonders Kristallviolett in 0,5%iger Lösung, das die Schicht, wenn sie noch überhaupt permeabel ist, rasch intensiv anfärbt, Schon Biltz und Vegesack[2]) erwähnen, daß das leicht hydrolysierbare Nachtblau die Kollodiumhaut stark anfärbt. Dies bezieht sich auf die noch feuchte Schicht, wie sie die genannten Forscher für ihre osmotischen Versuche ausschließlich anwendeten. Eine ältere Angabe von Biltz ist in bezug auf die vorliegende Frage von besonderer Bedeutung. Nach C. O. Weber[3]) verliert Dinitrozellulose, die an sich ebenso wie Baumwolle zur Farbstoffaufnahme geeignet ist, diese Fähigkeit, wenn man sie durch Verdunsten ihrer Lösung in Azeton strukturlos, als lackartige Haut darstellt. Biltz führt dies als Beispiel dafür an, daß gerade für die Aufnahme von Farbstoffe der physikalische Zustand der Faser von grundlegender Bedeutung ist. Die „Strukturlosigkeit" der Kollodiumschicht, der Verlust ihrer großen spezifischen Oberfläche, tritt nun aber immer erst ein, wenn die Haut eingetrocknet ist, während die noch ungetrocknete wasserfeuchte Schicht sich stets sehr intensiv anfärben läßt. Die große „innere" spezifische Oberfläche der Kollodiumhaut bleibt aber latent bestehen, denn die Anfärbbarkeit durch Farbstoffe wird sofort wieder hergestellt, wenn man die Schicht kurz wieder in Alkohol badet, der, wie dies schon aus den zitierten Angaben von Warnerke und Eder hervorgeht, infolge seiner quellenden Wirkung die Poren wieder öffnet.

Die Anfärbung mit Kristallviolett oder anderen geeigneten Farbstoffen gibt

---

1) Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Bd. XLV (4) (1912), S. 580. Eine ausführliche Abhandlung mit erschöpfenden Literaturangaben veröffentlichte neuerdings R. Zsigmondy: „Über feinporige Filter und neue Ultrafilter". Z. f. angew. Chem. 1926, S. 398.

2) Zeitschr. für physikalische Chemie, Bd. LXXIII (4) (1910), S. 486.

3) Färberzeitung 1893—1894, S. 201, zitiert nach W. Biltz, Nachrichten der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften, Göttingen, mathematisch-physikalische Klasse, 1904, S. 4.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

also ein bequemes Mittel, um die Permeabilität einer Kollodiumhaut rasch festzustellen. Versuche mit Kollodiumlösungen aus Nitrozellulose verschiedener Provenienz zeigten ausnahmslos, daß diejenige Durchlässigkeit, die zur Anfärbung der Haut erforderlich ist, stets schon nach kurzer Zeit des Eintrocknens verloren gegangen ist. Indessen geht mit dem Verluste der Anfärbbarkeit noch nicht eine völlige Undurchlässigkeit Hand in Hand. Übergießt man ein gewöhnliches Negativ auf Bromsilbergelatine mit 2%igem Kollodium, so dringt z. B. der Quecksilberverstärker (je 2% Sublimat und Bromkalium) auch noch nach mehreren Tagen durch die eingetrocknete Kollodiumhaut, allerdings sehr langsam ein und bleicht das Silber aus. Auch R. Ed. Liesegang[1]) betonte, daß zum völligen Verdunsten des Ätheralkohols aus einer Kollodiumschicht wenigstens eine Woche lang erforderlich ist. Bei verschiedenen Sorten von Zelloidinpapier konnte ich die „Verhornung" der nur ausgewaschenen (d. h. nicht getonten und unfixierten) Kopien schon nach drei bis vier Tagen feststellen, wenn auch nach noch längerer Zeit bei genügend langer (zwei bis drei Stunden) Einwirkung des Quecksilberbromides noch die Ausbleichung eintrat. Die Undurchlässigkeit der Kollodiumhaut wird eben auch keine absolute sein, wie denn ja auch Anzeichen dafür sprechen, daß selbst die Nitrozellulose bis zu einem gewissen Grade im Wasser quillt. Dies wird z. B. durch die Kinematographenfilms bewiesen, die sich bei der Verarbeitung in den wässerigen Bädern um etwa 0,3% ausdehnen und beim Eintrocknen sich wieder ungefähr auf die ursprüngliche Länge zusammenziehen[2]). Nach O. Bütschli[3]) ist übrigens eine wenigstens spurenweise Lösung des quellbaren Körpers Voraussetzung für eine Quellung.

Bei mehreren Marken von Zelloidinpapier konnte ich eine eigentliche Impermeabilität der Schicht infolge der Eintrocknung auch nach einem Jahre noch nicht feststellen; es spielen hier vielleicht aber auch absichtliche Beeinflussungen durch den Fabrikanten eine Rolle. Aber selbst bei gleicher Art von Kollodium verhindern die in ihm emulgierten Silberhaloide, beziehungsweise das daraus entstandene Silber den sich durch eine Undurchlässigkeit gegen wässerige Lösungen dokumentierenden Zusammentritt des Gelgerüstes, der bei der reinen Kollodiumhaut so rasch erfolgt, sehr hartnäckig. Eine photochemisch geschwärzte auf Glas gegossene Chlorsilberauskopieremulsion, die aus demselben Kollodium hergestellt war, das nach kurzem Eintrocknen keinen Farbstoff mehr adsorbierte, bleichte noch nach vier Wochen in Quecksilberbromid innerhalb einer halben Stunde aus.

Bei diesen Versuchen wurde eine interessante Beobachtung gemacht, die nicht bekannt zu sein scheint. Reibt man Kollodiumschichten auf Glas, die Halogensilber oder aus diesem photochemisch entstandenes Silber enthalten, ein wenig unter leichtem Druck mit dem Finger, so wird momentan an den geriebenen Stellen die Schicht sehr schwer durchlässig, sowohl gegen die Farbstofflösungen, wie auch gegen Thiosulfat und Quecksilberbromid. Der gar nicht bedeutende auf jene Weise ausgeübte mechanische Druck genügt also offenbar, um die durch die dem Kollodium inkorporierten Fremdkörper beeinträchtigte „Verhornung" sehr rasch herbeizuführen. Kurzes Baden in Alkohol genügt indessen auch hier, um die Permeabilität wieder herzustellen.

Auch die durch „Silbern" hergestellten „Badeplatten", sowohl aus dem meist

---

1) Photographische Chronik 1910, S. 488.

2) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photographie. Dresden 1908. S. 39; K. Kieser, Eders Jahrbuch 1911, S. 115.

3) O. Bütschli, Über Strukturen, Leipzig 1898, S. 397.

verwendeten „Jodbromsilber", wie aus reinem Jod- oder Bromsilber, ferner auch Albertsche sowie eine analoge selbst hergestellte Bromsilberkollodium-Emulsion behielten auffallend lange ihre durch die Färbung mit Kristallviolett nachzuweisende Permeabilität, so daß man aus der Gesamtheit der Versuche den Schluß ziehen kann, daß die dem Kollodium einverleibten unlöslichen Fremdkörper gegen den Zusammentritt des Kolloidgefüges wirken. Ehe wir jedoch auf die mutmaßliche Ursache dieser Erscheinung eingehen, mögen noch einige nicht unwichtige Nebenbeobachtungen hier registriert werden, die sich während der Versuche mit den Kollodiumplatten aufdrängten.

Bekanntlich haften die Kollodiumschichten des „nassen Verfahrens" im allgemeinen nicht so fest auf dem Glase, daß sie die Operationen des Entwickelns usw. vertragen, ohne sich loszulösen. Für die einwandfreien Feststellungen meiner Versuche schien es mir nun zunächst erwünscht, möglichst ohne „Unterguß" auszukommen. Da ein sicheres Arbeiten ganz ohne „Vorpräparation" sich als unausführbar erwies, versuchte ich mit einer bloßen „Ränderung" durch Gelatine auszukommen. Als ich derartige Platten mit dem jod- und bromsalzhaltigen Kollodium übergoß, zeigte sich beim Eintrocknen der Schicht, daß an den Stellen, wo sich der Gelatineunterguß befand, die Schicht völlig transparent blieb, während auf der gelatinefreien Fläche das Salz auskristallisierte. Es bildete sich dabei eine irisierende feine Kristallschicht, die analoge Trocknungsschichtungen aufweist, wie sie R. Ed. Liesegang[1]) bei Gelatine + Trinatriumphosphat beschrieb. Das auskristallisierte Jod- und Bromsalz sitzt teilweise so oberflächlich, daß man es mit dem Finger abreiben kann. Untersucht man es mikroskopisch, so zeigt sich, daß die oberflächlich liegenden Kristalle sehr viel größer sind als die in tieferer Lage. (S. meine Mikrophotogramme Kolloidzeitschr. Bd. XII [1913] S. 314 u. 315.)

Auffallend ist es, daß die Verhältnisse in der eintrocknenden Kollodiumhaut beeinflußt werden von dem Unterguß von Gelatine. Wurde eine mit reiner Gelatine in der Dicke normaler Trockenplatten überzogene und völlig lufttrockene Platte mit dem jodierten Kollodium überzogen, so trat nicht die geringste direkt sichtbare Kristallisation ein. Man konnte mit Ätheralkohol das Kollodium völlig entfernen und erhielt beim darauffolgenden Baden in Silbernitratlösung sehr hochdisperses Halogensilber innerhalb der Gelatine. Das Salz wurde also beim Eintrocknen des Kollodiums wenigstens zu einem beträchtlichen Teil gewissermaßen in die unten befindliche Gelatine gepreßt, was um so verwunderlicher ist, als Gelatine in Ätheralkohol praktisch nicht quillt[2]). Wurde anstatt des Gelatineundergusses Kautschuklösung verwendet, so trat die beschriebene Auskristallisierung des Halogensalzes im Kollodium, beziehungsweise aus demselben unverändert ein.

Die Wanderung des Salzes aus dem Kollodium in die Gelatine erinnert an das bei dem Szczepanik-Hollbornschen „Veracolor"-Raster[3]) verwendete Wanderungsbestreben gewisser Farbstoffe in den verschiedenen Kolloiden.

Auch bei Eder (Handbuch, Bd. II, S. 493 und 504) findet sich die Angabe, daß sowohl bei Papieren wie bei Glasplatten der Unterguß von Gelatine oder Albu-

---

1) Gedenkboek van Bemmelen, Helder, 1910, S. 35.

2) Alkoholische und ätherisch-alkoholische Farbstofflösungen (Erythrosin, Kristallviolett) färben trockene Gelatineschichten nicht an; wenn man den Farbstoff mit Alkohol abspült, bleibt die Gelatine ganz farblos.

3) Eders Jahrbuch für 1909, S. 320.

min auch die Wirkung habe, „einen Teil der löslichen Salze aufzusaugen und ins Innere zu ziehen“ ... „das Aufsaugen hygroskopischer Salze zu beschleunigen“.

Schon eine oben zitierte Beobachtung von R. Ed. Liesegang zeigt, daß auch das unlösliche Chlorsilber unter Umständen aus der Kollodiumschicht herauswandern kann, wenn ihm durch eine nur geringe intermediäre Lösung, z. B. in zugefügtem Chlorlithium, dazu Gelegenheit geboten wird. Der genannte Forscher [1]) macht aber auch schon darauf aufmerksam, daß bei eintrocknenden Gelen auch eine reine Preßwirkung auf unlösliche Körper vorkommt. „So, wenn z. B. bei einem Versuch, Röntgenschirme herzustellen, das Baryumplatinzyanür, welches in Kollodion aufgewirbelt worden war, sich nach dessen Guß zwischen der eintrocknenden Kollodionhaut und der Unterlage ansammelt, auch entgegen der Schwerewirkung. Oder wenn bei der Oxydation des Öls die Pigmente der Malerfarben in die Tiefe rücken: nach jener Gegend, wo das Medium noch weich ist.“

Derartige Wirkungen eines pressenden Druckes der eintrocknenden Kollodiumhaut scheinen nun auch bei den Halogensilber-Kollodiumschichten eine große Rolle zu spielen und deren bisher wenig beachtete Eigenheiten den Anlaß geben zu können zu abnormen Erscheinungen, die dann indirekt zu scheinbaren Widersprüchen führen.

Trocknet man sogenannte „nasse“ Jodbromsilberplatten [2]) nach dem Waschen ein und beobachtet etwa nach zwei Wochen die Schicht im Vergleich zu einer frisch hergestellten, so fällt es sofort auf, daß sich die Struktur verändert hat. Die Lichtdurchlässigkeit ist eine geringere geworden, der Glanz hat abgenommen und an einzelnen Stellen macht die Schicht den Eindruck einer leichten Mattur. Bei tausendfacher Vergrößerung sieht man deutlich oben auf der Schicht ein erheblich größeres Korn als in etwas tieferen Lagen.

Es ist also bei der eingetrockneten Jodbromsilberschicht ein ganz ähnliches Herauswandern des Halogensilbers eingetreten wie bei den leicht löslichen Salzen. Dieses Herauswandern macht sich auch dadurch bemerkbar, daß man bei Anwendung eines nur geringen Druckes mit dem Finger das Halogensilber „polieren“, d. h. die verhältnismäßig matte Schicht sehr viel glänzender machen kann. Mit steigendem Alter der Platten braucht man hierfür einen geringeren Druck, aber schon gleich nach dem Eintrocknen kann man diese Druckwirkung feststellen.

Auch vom Zelloidinpapier sind ähnliche Erscheinungen bekannt. Mit dem beschleunigten Verhornen der Kollodiumschicht in heißen Kopierhäusern geht eine leichtere Ausbildung von Bronzetönen Hand in Hand und derartige bronzige Beläge können durch Reiben entfernt werden. Das „metallisierte“ Silber wird auch hier relativ „grobkörnig“ sein.

Beim Eintrocknen der Jodbromsilberplatten findet also ein analoger Vorgang statt wie bei dem Liesegangschen Chlorsilber-Chlorlithiumversuch. Die beschriebenen Erscheinungen zeigen neben dem Herauswandern aus der Schicht alle Merkmale der Reifung. Diese ist wohl dem vom Jodsilber adsorbierten Silber-

1) Gedenkboek van Bemmelen, S. 34. Vgl. auch weitere Ausführungen über endogene und exogene Vorgänge in R. Ed. Liesegang, Geologische Diffusionen, Dresden, 1913, S. 64.

2) Eder, Handbuch, Bd. II, S. 228.

nitrat [1]) zu verdanken. Infolge seiner großen Neigung, mit Silbernitrat Komplexsalze zu bilden, [2]) zeigt das Jodsilber vor den andern Silberhaloiden diese Eigenschaft in besonders ausgesprochenem Maße. Dies kann man auch besonders leicht beobachten, wenn man die „nasse Platte" einige Minuten länger im Silberbade beläßt als nach der bekannten Vorschrift „bis zum Verschwinden der Fettstreifen" gerade notwendig ist. Die bekannten Anzeichen der Reifung erkennt man hier nach wenigen Minuten recht deutlich, wenn man die länger gebadete Platte mit einer nur kurz gesilberten vergleicht.

Infolge seiner sehr viel geringeren Neigung, mit Silbernitrat Komplexsalze zu bilden, reift das Bromsilber im Silberbade sehr viel weniger rasch. H. W. Vogel [3]) sagt bezüglich der Silberung des reinen Bromsilberkollodiums: „Das Silbern dauert viel länger, da die Bildung des Bromsilbers sehr langsam erfolgt. Es dauert mindestens fünf Minuten. In stärkeren Silberbädern geht es rascher." Von einer langsameren Bildung des Bromsilbers gegenüber der des Jodsilbers kann indessen wohl kaum die Rede sein; das Bromsilber ist zunächst nur sehr hochdispers und veringert seinen hohen Dispersitätsgrad infolge der Reifung viel langsamer als das Jodsilber. Beim Chlorsilber ist dies noch mehr der Fall, wenn allerdings auch hier die Reifung durch Silbernitrat im Kollodium eintritt, die man bei der Herstellung von Auskopieremulsionen allerdings wohl meist unbewußt dadurch hintanhält, daß man Zitronensäure zufügt. Diese bildet mit dem Silbernitrat in der ätherisch-alkoholischen Lösung kolloides Silberzitrat und zu einer Komplexsalzbildung und damit verbundenen Reifung kann es daher nicht mehr kommen [4]).

Die Reifungserscheinungen bei der Herstellung von Badetrockenplatten je nach der Dauer der Sensibilisierung beschrieb übrigens schon Hill Norris [5]). Norris nahm ein Patent auf die Herstellung von Kollodiumtrockenplatten, die angeblich ebenso hoch, ja sogar höher empfindlich sein sollten als Gelatinetrockenplatten, was allerdings nicht bestätigt wurde [6]). Er silbert zuerst das Kollodium und badet die Schicht alsdann in Bromidlösung. Hierzu wird angegeben, daß mit der Dauer der „Sensibilisierung" innerhalb der Grenzen von 5 bis 45 Minuten die Empfindlichkeit steige und die „bekannten" Farbenübergänge in der Durchsicht von Rot in Blau und Grün zu beobachten seien. Auch bei einer zweiten Methode, seinem sogenannten „warmen Prozeß", bei dem er zuerst das Bromsalzkollodium gießt und dann silbert, erwähnt Hill Norris, daß die Empfindlichkeit mit der Dauer des Sensibilisierens zunehme und die erwähnten Farbenübergänge auftreten. Hill Norris benutzt Gelatine, Gummi und Zucker als „Präservative", erwähnt aber ausdrücklich, daß diese Zusätze keinen Einfluß haben auf die Empfindlichkeit. In beiden Prozessen kann man nach Hill Norris die Platten auch ohne Präservativ verwenden, wenn man sie gleich im nassen Zustand benutzt.

---

1) Alfred Rothe, Über die Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch Jodsilber. Inaugural-Dissertation, Leipzig 1908.

2) K. Hellwig, Archiv für wissenschaftliche Photographie, Bd. II (1901), S. 195.

3) Eder, Handbuch, Bd. II, S. 453.

4) Vgl. Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, Halle 1907, S. 67 und 58, Fußnote 1, Phot. Korr. 1906. S. 495.

5) Eders Jahrbuch 1890, S. 324.

6) Eders Jahrbuch 1894, S. 390.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Bei Bromsilber-Kollodiumemulsionen, die mit Überschuß von Bromsalz hergestellt wurden, können die adsorbiert bleibenden Bromidspuren mit der Zeit eine Reifung und gleichzeitig mit einer intermediären Lösung auch wieder eine Art von Wanderung in der Schicht bewirken. Dies tritt allerdings nicht so augenfällig zutage wie bei den Jodbromsilberbadeplatten oder reinen Jodsilberschichten, doch werden die überraschenden Eigentümlichkeiten auch dieser Schichten nach längerem Eintrocknen einigermaßen verständlich, wenn man annimmt, daß auch hier ein ähnlicher Vorgang erfolgt, wie er bei den Jodsilberbadeplatten so deutlich ist.

Am auffallendsten ist bei eingetrockneten Bromsilberkollodium-Emulsionsplatten ihre große Neigung zur Schleierbildung bei chemischer Entwicklung. Schon nach 24 stündigem Eintrocknen geben die Bromsilberkollodiumplatten in den gewöhnlichen Rapidentwicklern starke Schleier, während man die frisch gegossenen und wasserfeuchten Kontrollplatten in denselben Lösungen sehr viel länger lassen kann, ohne daß die geringste Verschleierung eintritt. Es spielt hier nicht etwa eine so rasche Veränderung der Emulsion als solcher eine Rolle, denn ich hatte zufällig eine Albertsche Kollodiumemulsion zur Hand, die nach acht Jahre langem Lagern sich nach dem frischen Gießen praktisch noch genau so glasklar entwickeln ließ wie am Tage des Bezuges und die doch nach erst 18 Stunden langem Eintrocknen starke Schleierbildung aufwies. Diese Veränderung infolge des bloßen Eintrocknens, bei der selbstverständlich alle anderen Möglichkeiten ausgeschlossen wurden, scheint nun dadurch erklärt werden zu können, daß in der noch nassen gequollenen Schicht das Kollodium noch seine Rolle als „Schutzkolloid" ausübt, während diese verloren geht, wenn sich beim Eintrocknen Bromsilber und Kollodium gewissermaßen voneinander trennen, das Bromsilber spurenweise an die Oberfläche wandert und sich hier dann ähnlich verhält wie das gänzlich bindemittelfreie Bromsilber, das so sehr leicht reduzierbar ist.

Bezüglich einer Verschleierung von Bromsilberkollodium durch Eintrocknen finden sich in der Literatur nur einige kurze Angaben. „Mitunter", sagt Eder[1]), „verursacht das Trocknen des Bromsilberkollodiums Schleier", ferner: „Trockene Bromsilberkollodionplatten können mit sehr reichlicher Expositionszeit und sehr schwachen Entwicklern befriedigend verarbeitet werden." Auch die Angabe bei Eder[2]) gehört wohl hierher, daß die Kollodiumemulsionen nach einem Überzug mit Gelatine nach dem Trocknen „die Anwendung eines ebenso starken Entwicklers gestatten wie Gelatineplatten, während sonst augenblicklich Schleier entstehen würde." Hier finden wir schon implicite meinen Befund bei den eingetrockneten Bromsilberkollodiumschichten vom Typus der Albert-Emulsion, wenn auch nicht erwähnt wird, was ja besonders wichtig ist, daß dieselbe Emulsion im ursprünglichen wasserfeuchten Zustande in demselben starken Entwickler glasklar bleibt. Von den Befunden Abneys nach dieser Richtung wird weiter unten die Rede sein.

Das im Kollodium emulgierte Halogensilber ändert also anscheinend beim Eintrocknen seine Struktur und gibt damit den engen räumlichen Zusammenhang mit seinem Bindemittel bis zu einem gewissen Grade auf. Wenn auch die Einzelheiten dieses Vorganges sich unserer Kenntnis entziehen, so kann man sich doch wohl vorstellen, daß die Strukturveränderung des Halogensilbers auch wieder einen Einfluß

---

1) Eder, Handbuch, Bd. II. S. 420.
2) L. c. S. 399.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

auf die umhüllende Kollodiumhaut ausüben wird. Bei der Reifung und Wanderung des Halogensilbers werden in der Kollodiumhaut gewisse Spannungen entstehen, die die Ausbildung kleiner Hohlräume zur Folge haben, und hieraus resultiert dann die beschriebene Erscheinung, daß die beim Eintrocknen einer reinen Kollodiumschicht rasch eintretende Undurchlässigkeit für wässerige Lösungen durch das inkorporierte Halogensilber verhindert wird.

Nach P. G. Unna [1]) wurde schon von John Parker Maynard, der 1847 das Kollodium in die Chirurgie einführte, die unangenehme Eigenschaft des Kollodiums beobachtet, daß das gebildete Häutchen, nachdem der Hauptteil des Alkoholäthers verdunstet war, langsam, aber unaufhaltsam auch noch den Rest des Lösungsmittels abgab, dadurch noch nachträglich stark zusammenschrumpfte und sich entweder von seiner Unterlage abhob oder bei besserem Haften an derselben Risse bekam. An einer andern Stelle [2]) führt P. G. Unna aus, daß die Häute von Kollodium, wie auch von Gelatine, stets die Tendenz haben, sich zu kontrahieren, und daß sie, wenn sie durch ihr Ankleben auf einer Fläche daran verhindert werden, auf alle Fälle ihre Struktur ändern müssen. Auch in einer Abhandlung von P. Unna jun. [3]): „Über transpellikulare Behandlung, insbesondere mit Schälkollodium" finden sich mehrfache Hinweise auf die durch das Zusammenschrumpfen von Kollodium entstehenden Strukturveränderungen. Es bedarf kaum einer besonderen Auseinandersetzung, daß die von Unna und Sohn bezeichneten Folgen einer gestörten Kontraktion der Kollodiumhaut sich in besonderem Maße Geltung verschaffen können, wenn in ihr ein fein verteilter fester Körper, wie Halogensilber, enthalten ist.

Die anfänglich sehr überraschende Tatsache, daß eine Jod- oder Bromsilber enthaltende Kollodiumschicht sich auch nach längerer Zeit noch permeabel für die Lösungen von Farbstoffen, Thiosulfat usw. erweist [4]), schließt nun natürlich nicht aus, daß eine teilweise Veränderung der Durchlässigkeit der Schichten schon sofort nach dem Trocknen nachweisbar ist. Dies zeigt schon der Versuch der Anfärbung mit Kristallviolett, die schon ganz erheblich schwächer ausfällt, wenn die Halogensilberschicht kurz getrocknet wurde, als wenn die frisch gegossene wasserfeuchte Platte gefärbt wird. Den Einfluß des Trocknens auf die Fähigkeit zur Entwicklung, die uns hier am meisten interessiert, studiert man am sichersten bei der Bromsilber-Kollodium-Emulsion, weil man hier wenigstens ein einheitliches Material auf die einzelnen Platten gießen kann, während, wie wir oben sahen, bei den nassen Platten schon durch geringe Differenzen in der Dauer des Silberns, vielleicht auch des Waschens, Unterschiede im Reifungsgrade und dadurch in der Empfindlichkeit und Fähigkeit zur Entwicklung verursacht werden können, die leicht einer falschen Deutung unterliegen.

Läßt man Albertsche Kollodiumemulsion nach dem Gießen ein bis zwei Stunden lang bei Zimmertemperatur eintrocknen, so zeigt sich die „Empfindlichkeit",

---

1) Monatshefte für praktische Dermatologie, Bd. XXX (1900), S. 476.

2) P. G. Unna, Über die insensible Perspiration der Haut. Vortrag auf dem IX. Kongreß für innere Medizin, nach einem Separatabdruck aus der Medizinischen Revue für Balneologie. Hydro- und Mechanotherapie, Diätetik und Hygiene. S. 8.

3) Berliner klinische Wochenschrift 1911, Nr. 40.

4) Über die Erhaltung der Permeabilität der Kollodiumschicht durch Harze S. Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. Bd. XVII (1915) 105; dort auch frühere Literatur.

sowohl bei chemischer Entwicklung, wie bei physikalischer (Metol-Silberverstärker) stets auf durchschnittlich etwa den dritten Teil von der der wasserfeuchten Platte herabgesetzt. Eine Schleierbildung war unter diesen Verhältnissen bei der trockenen Platte noch nicht zu beobachten. Weicht man in diesem ersten Stadium der Eintrocknung die Kollodiumhaut durch kurzes Baden in Alkohol ein, so zeigt sich deutlich die von Warnerke, Eder u. a. angegebene Wirkung: der „Empfindlichkeits"-Unterschied gegenüber der noch nicht getrockneten Platte wird erheblich geringer; vor allem aber erlangt das Bild in gleicher Entwicklungszeit eine größere Deckung als auf der trockenen Platte. Diese Reaktionen beweisen deutlich, daß die Beobachtung der alten Autoren zutreffend ist, daß nämlich durch das Eintrocknen die Permeabilität für den Entwickler verringert wird, Die oben beschriebene Erscheinung, daß bei erheblich längerem Lagern der eingetrockneten Albert-Emulsionsschicht bei nachfolgender chemischer Entwicklung eine starke Schleierbildung auftritt, kann nun unter Umständen den Einfluß einer verringerten Durchlässigkeit für den Entwickler kompensieren oder verdecken. Deutlicher tritt dieses Moment einer Kompensierung und sogar einer erheblichen Überkompensierung bei physikalischer Entwicklung ein. Wurden die mehrere Tage lang getrockneten Schichten neben einer frisch gegossenen wasserfeuchten und einer gerade eben ausgetrockneten Schicht exponiert und physikalisch hervorgerufen, so erwiesen sich die älteren Platten ganz erheblich empfindlicher als die frischen, was den Schwellenwert anlangt. An Deckung in den Lichtern war aber stets die frische Platte überlegen. Eine merkliche Schleierbildung zeigten die bis zu zehn Tagen getrockneten Schichten bei physikalischer Entwicklung nicht, was die Deutung erleichterte.

Es geht zunächst aus diesen Befunden hervor, daß die Beobachtung von E. Lehmann, wonach die „Empfindlichkeitsverringerung" der nassen Platte bei der Eintrocknung nicht durchgängig bestätigt wurde, gar keinen Widerspruch darstellt [1]), sondern daß es hier wahrscheinlich nur auf das Stadium ankommt, in dem sich die Platte befindet. Die Einbuße an Durchlässigkeit kann durch die oben beschriebene Kornreifung eventuell gerade kompensiert werden. Natürlich werden beim Eintrocknen auch Temperatur und Luftfeuchtigkeit eine Rolle spielen.

Die berichtete Tatsache, daß die Bromsilberkollodiumemulsion bei chemischer Entwicklung schon nach kurzem Eintrocknen eine starke Schleierbildung aufweist, bei physikalischer aber nicht, beweist zunächst, daß die Ursache des Schleiers nicht auf einer ja auch aus chemischen Gründen unter den obwaltenden Umständen wenig wahrscheinlichen so raschen Bildung von Reduktionsspuren beruhen kann. Nun ist es demgegenüber besonders interessant, daß die gesilberten „nassen" Jodbromsilberplatten nach etwa acht Tagen langem Eintrocknen auch bei physikalischer Entwicklung so starke Schleierbildung zeigten, daß in manchen Fällen überhaupt kein brauchbares Bild mehr erzielt werden konnte. Da die Beobachtungen der alten Forscher über die Haltbarkeit der eingetrockneten Kollodiumplatten sich nun wohl meist auf eine ziemlich lange Dauer erstreckt haben und für die Praxis die Eigenschaften ganz summarisch in Betracht gezogen werden mußten, so hat man unter dem Begriffe

1) Nachträglich fand ich auch eine Angabe von A. v. Hübl (Eders Jahrbuch 1892, S. 275), daß sowohl die ungefärbte, wie die mit saurer Farbstofflösung sensibilisierte Bromsilberkollodiumemulsion die Herstellung von Trockenplatten erlaubte, und daß durch das Trocknen weder die Empfindlichkeit noch die sonstigen guten photographischen Eigenschaften verloren gehen sollen.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

der Unbrauchbarkeit der Kollodiumtrockenplatten ohne Präservativ wohl auch die durch Verschleierung mit zu verstehen. Daß diese auch bei physikalischer Hervorrufung der Jodbromsilberschichten so bald eintritt, bedarf einer besonderen Erörterung. Für die Ablagerung naszierenden Silbers sind gerade Silberkeime kein unbedingtes Erfordernis, wie beim Experimentieren mit nassen Platten die Niederschläge in den Schalen beweisen, die auch bei vermeintlich größter Sauberkeit oft eher erscheinen als das Bild auf der Platte. Besonders der Eisenentwickler schlägt nach Eder [1]) das ausgefällte Silber sehr leicht an rauhe und unreine Stellen des Glases nieder. Pyrogallol soll dies viel weniger tun, wahrscheinlich wegen seiner kolloiden Oxydationsprodukte, die ähnlich wirken wie die weiter unten zu besprechenden Präservative. Die Schleierbildung bei der Eintrocknung der Jodbromsilberschichten bei physikalischer Entwicklung ist vielleicht durch die infolge der beschriebenen Herauswanderung des Halogenides aus der Haut eintretende Strukturänderung der Oberfläche zu erklären. Man darf vielleicht hiermit die zur Zeit des nassen Verfahrens geübte Verstärkung mit Graphit in Parallele stellen, die nach Eder [2]) darauf beruht, daß das Silberbild (namentlich bei Strichreproduktionen) als rauhes, allerdings sehr schwaches Relief über die glatte Kollodionschicht emporragt. Über die „scheinbar gesetzlose Launenhaftigkeit“ der Ablagerung von naszierendem Silber bei der Spiegelbereitung haben sich alle Autoren von Liebig bis heute ausgesprochen [3]). Allerdings wird man auch die Möglichkeit nicht ganz von der Hand weisen dürfen, daß bei den Jodbromsilberbadeplatten durch Reduktion des adsorbiert bleibenden Silbernitrates Silberkeime entstehen könnten, die die Ursache der Verschleierung wären.

Besteht demnach die Veränderung der nassen Kollodiumplatten durch Eintrocknung bis zur praktischen Unbrauchbarkeit auch nicht ausschließlich in einem Verluste der Durchlässigkeit für die zum Entwickeln erforderlichen wässerigen Lösungen, so haben auch die Präservative durchaus nicht etwa allein den Zweck gehabt, die Permeabilität zu erhalten. Es sei hier zunächst die Auffassung Abneys von den „mechanischen Verzögerern der Entwicklung“ mitgeteilt. Abney [4]) schreibt:

„Reines Bromsilber wird bekanntlich auch ohne Belichtung durch den Entwickler reduziert. Erst nach Zusatz eines Verzögerers zum Bromsilber oder zum Entwickler ergibt sich ein Unterschied in der Reduktion belichteter und unbelichteter Stellen, es entsteht ein Bild. Zum Versuche übergießt man eine Platte mit stark bromiertem Kollodium, sensibilisiert im Silberbade, wäscht gut aus, taucht die Hälfte der Platte in verdünntes Eiweiß (ein Eiweiß auf 150 Wasser) und wäscht nochmals. Dann übergießt man die Platte mit Kaffee, in dem etwas Fruchtzucker aufgelöst ist, läßt abtropfen und trocknet [5]). Die Platte wird nun in der Kamera oder unter einem Negativ

---

1) Eder, Handbuch, Bd. II, S. 244.

2) Eder, Handbuch, Bd. II, S. 276.

3) V. Kohlschütter, Annalen der Chemie, Bd. CCCLXXXVII (1912) S. 89. Siehe auch meine Notiz Photographische Korrespondenz 1913. S. 46.

4) Eders Jahrbuch 1898, S. 420.

5) Man sieht, daß auch zu dieser Zeit (1898) noch die Notwendigkeit der Präservative wieder bestätigt wird. Aus demselben Jahre (Eders Jahrbuch 1898, S. 428) stammt auch noch eine Notiz von Beechey über Kollodiumtrockenplatten für Diapositive. Beechey empfiehlt als Sensibilisator, beziehungsweise Präservativ

exponiert, und mit Pyro und Ammoniak unter Zusatz von Bromkalium entwickelt. Dabei entwickelt die albuminierte Hälfte klar, während die andere sofort verschleiert. Dieses Resultat ist nun so zu erklären, daß sich von dem Albumin etwas auf dem lichtempfindlichen Salze befestigt hat, wodurch die Reduktion, weil der Entwickler dort nicht sofort eindringen kann[1], verzögert wird. Es wird sich also ein Unterschied zwischen stärker und geringer belichteten Stellen bemerkbar machen können. Bei der nicht albuminierten Hälfte wirkt dagegen der Entwickler, weil hier der schützende Überzug fehlt, sofort auf das ganze Bromsilber ein und ein Unterschied zwischen Licht und Schatten ist nicht mehr wahrzunehmen."

Die Bedeutung der kolloiden Substanzen als Schutzmittel gegen eine Verschleierung der Kollodiumschichten ist eine ganz allgemeine. Die „Überzüge" von Albumin, Gelatine usw. in der Form der sogenannten Präservative wirken gegen eine Verschleierung bei der Entwicklung nicht nur, wenn die Schichten mit den Präservativen eingetrocknet und mehr oder weniger lange aufgehoben werden, sondern auch dann noch, wenn z. B. bei den oben beschriebenen Versuchen die Bromsilberkollodiumplatten ohne Gelatine usw. eingetrocknet wurden. Der Schleier, der in diesem Falle bei chemischer Entwicklung entsteht, wird vermieden, wenn man die Schichten vor der Hervorrufung mit einer sehr verdünnten Gelatinelösung übergießt oder auch, wenn man den Entwickler z. B. mit Gummi arabicum-Lösung versetzt. Auch bei physikalischer Entwicklung der nassen Platten leisten die „mechanischen Verzögerer" ihre Dienste. Schon Eder[2]) schreibt in dieser Beziehung: „Eisenentwickler, welche verdickende organische Substanzen enthalten, bleiben länger klar, ohne sich zu trüben." R. Ed. Liesegang[3]) beobachtete, daß durch Zusatz von Gummi arabicum oder Fischleim die Ausscheidung des Silbers im Gallussäureentwickler für die Auskopierpapiere stark verzögert wird, was praktisch auch zur Verhinderung einer Schleierbildung führt.

Vielfach wird in der Literatur die Ansicht ausgesprochen, daß es sich bei jenen „mechanischen Verzögerern" um deren Rolle als Viskositätserhöher handle, daß es „verdickende" Substanzen sein müßten. So wird denn auch das Glyzerin mit seiner hohen Viskosität mehrfach in eine Reihe mit den Kolloiden wie Gelatine und Albumin gestellt. Doch konnte ich die Angabe, daß auch Glyzerin ähnlich wie ein Schutzkolloid wirke, nicht bestätigt finden. Wie schon R. Zsigmondy[4]) betont hat, kann allgemein die Wirkung der Schutzkolloide nicht auf ihrer viskositätserhöhenden Wirkung beruhen, schon deshalb nicht, weil die für eine Schutzwirkung ausreichende Menge viel zu geringfügig ist, um einen Einfluß auf die Viskosität einer Lösung ausüben zu können[5]).

---

eine Lösung von Pyrogallol in Bier (Ale) oder einem Absud von schwarzem Kaffee. Das sogar zum Patent angemeldete Verfahren zur Herstellung von Kollodiumtrockenplatten von L. Enjolras (vgl. E. Valenta, Photographische Korrespondenz 1912, S. 315) verwendet Gelatine zur Imprägnierung.

1) Gesperrt von L.-C.

2) Eder, Handbuch, Bd. II, S. 257.

3) R. Ed. Liesegang, Die Entwicklung des Auskopierpapieres, Düsseldorf 1897, S. 25 und 32.

4) R. Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905, S. 118 u. a.

5) Vgl. auch Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, Halle 1907, S. 11 u. f.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Von einigem Interesse in dieser Richtung ist meine Beobachtung, daß der Farbstoff Erythrosin in ausgeprägter Weise auch die Rolle eines „Präservativs" spielen kann. Albertsche Kollodiumemulsionsplatten wurden nach dem Gießen zuerst in Wasser gewaschen, dann in Erythrosinlösung 1 : 400 gebadet, abgewaschen und neben ungefärbten Kontrollplatten eingetrocknet. Nach zwei Tagen entwickelten die gefärbten Platten klar, die ungefärbten unter sehr starker Schleierbildung. Von irgend einer Wirkung des Erythosins, die man mit einer Viskositätsbeeinflussung in Beziehung bringen könnte, kann hier wohl nicht die Rede sein. Es sei aber auf meine Versuche über die Rolle speziell der Eosinfarbstoffe als Schutzkolloide für die Hydrosole der Silberhaloide hingewiesen [1]), die später auch von E. F. Stevenson [2]) bestätigt wurden. Gerade bei dieser Schutzwirkung auch der Kolloide gegenüber den Hydrosolen tritt zutage, wie die Eigenheit dieses Einflusses auf die Reduktion der Silberhaloide zu deuten ist. W. Reinders und C. J. van Nieuwenburg [3]) haben meine früheren Resultate [4]) in wertvollen quantitativen Versuchsreihen bestätigt und finden unter anderem, daß schon 0.001% Gelatine einen merklichen Einfluß auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Chlorsilbers ausüben. Sie betonen auch, daß man diesen Effekt gewiß nicht auf Rechnung einer erhöhten Viskosität der Lösung schreiben kann und stellen fest, daß auch Farbstoffe als Verzögerer dienen können. Am Schlusse ihrer Arbeit sprechen Reinders und van Nieuwenburg die Ansicht aus, daß die Kolloide und Farbstoffe wohl erst bei der Auskristallisation des reduzierten Silbers ihren Einfluß geltend machen, wie dieser auch bei der Kristallisation von Kaliumsulfat und andern Salzen von R. Marc [5]) entdeckt wurde. R. Marc hatte gefunden, daß die Farbstoffe, welche von den Kristallen adsorbiert werden, die Kristallisationsgeschwindigkeit stark verzögern, während sie ohne Einfluß sind auf die Lösungsgeschwindigkeit. Von besonderem Werte in dieser Richtung sind auch die Untersuchungen von W. Reinders [6]) über die Adsorption von Farbstoffen, Eiweißkörpern und anderen organischen Verbindungen durch kristallisiertes Silberchlorid, eine Arbeit, in der auch ältere Ergebnisse auf diesem Gebiete berührt werden.

Die „mechanischen Verzögerer der Entwicklung" wirken also wohl nicht, wie Abney meint, dadurch, daß der Entwickler nicht sofort eindringen kann, sondern durch ihre Verzögerung der Kristallisation des Silbers, als „Filter gegen Keimwirkung", wie S. E. Sheppard und C. E. Kenneth Mees [7]) sich ausdrücken.

Bei der Einführung der Gelatinetrockenplatten wurde es als eine große Unbequemlichkeit empfunden, daß man die Gelatineschichten so lange waschen muß, während bei den Kollodiumplatten ein kurzes Abbrausen genügte, um die löslichen Salze bei den einzelnen Operationen zu entfernen. Dieser Unterschied beruht nicht etwa

---

1) Photographische Probleme, S. 26 u. f.

2) Kolloid-Zeitschr., Bd. X (1912), S. 249.

3) Kolloid-Zeitschr., Bd. X (1912), S. 36.

4) Kolloid-Zeitschr., Bd. I (1907), S. 209.

5) Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. LXI (1908), S. 385; Bd. LXVII (1909), S. 470; Bd. LXVIII (1909), S. 104; Bd. LXXIII (1910), S. 685; Bd. LXXV (1911), S. 710.

6) Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. LXXVII [6] (1911), S. 677.

7) Kolloid-Zeitschrift, Bd. X (1912), S. 185. Dieses Buch S. 427.

allein oder auch nur besonders auf der viel dickeren Schicht der Gelatineplatte, sondern vor allem auf der starken Adsorptionsfähigkeit der Gelatine gegenüber Elektrolyten der verschiedensten Art, die bei den Nitrozellulosehäuten nicht zu finden ist. Während Gelatine z. B. nach dem Übergießen mit Silbernitratlösung überhaupt nicht durch Waschen von Silber mehr zu befreien ist, nimmt Kollodium überhaupt kein Silbersalz auf; nach wenigen Minuten des Waschens versagt bereits die Schwefelammoniumprobe. Auch die starke Aufnahmefähigkeit der Gelatine für Ferri- und Ferrozyanwasserstoffsäure und andere saure Agenzien, z. B. Pikrinsäure [1]), fehlt dem Kollodium vollständig. Selbstverständlich wurden zu diesen Versuchen frisch gegossene und dann erst mit Wasser gewaschene Schichten von Kollodium (2%) benutzt. Man beobachtet den großen Unterschied zwischen den beiden Kolloiden am besten, wenn man mit Gelatinelösung „geränderte" Glasplatten benutzt. Die Ränder der Platten zeigen dann stets die Adsorptionserscheinungen der Gelatine, während die reine Kollodiumhaut die Reaktion auf die adsorbierten Substanzen vermissen läßt. Sehr instruktiv zeigte sich dieser große Unterschied bei der Behandlung mit Urannitrat und Kupferchlorid: die gelatinierten Ränder gaben nach der Behandlung mit jenen Salzen auch nach langem Auswaschen die Ferrozyanidprobe sehr stark, die Kollodiumschicht aber schon nicht mehr nach kurzem Abspülen. Bei der Behandlung mit Eisenchlorid wird allerdings auch das Kollodium durch die Berlinerblauprobe deutlich nachweisbar „gefärbt", wahrscheinlich durch das infolge hydrolytischer Spaltung vorhandene kolloidgelöste Eisenoxyd. Weitere Versuche zeigten nämlich, daß kolloidgelöste Substanzen sogar sehr stark von der Nitrozellulosehaut in ihrem noch permeablen Zustande zurückgehalten werden. Hierfür liefert besonders das Tannin ein charakteristisches Beispiel. Übergießt man eine feuchte Kollodiumschicht mit wässeriger 1%iger Tanninlösung, so gelingt es nicht, das Tannin durch Waschen zu entfernen, wie die Reaktion mit Eisenchlorid zeigt [2]). Verwendet man aber eine alkoholische Tanninlösung, nachdem man die Kollodiumschicht zunächst mit Alkohol abgespült hat, und wäscht alsdann zunächst erst wieder mit Alkohol, so zeigt sich keine Spur von Tannin adsorbiert. Wässerige Tanninlösung kann man zu den Emulsionskolloiden rechnen [3]), während die alkoholische Lösung ebenso wie die in Eisessig als „normalgelöst" betrachtet werden kann. So dürfte wohl auch die Anfärbung mit Kristallviolett auf die Aufnahme der kolloiddispersen Base dieses Farbstoffes und die mit Erythrosin auf die Erythrosinsäure zurückzuführen sein, die ebenfalls ein Kolloid ist [4]). Bei Erythrosin versagt auch die Anfärbung der Nitrozellulose, wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet; das basische Kristallviolett färbt aber auch in alkoholischer Lösung die Kollodiumhaut an.

Nun ist es für die photographischen Phänomene von ganz besonderer Wichtigkeit, daß die Kollodiumhaut auch ausgesprochenen Kolloiden die Diffusion gestattet. Denn hierauf beruht ja gerade die typische Wirkung der Präservative bei den alten Kollodiumtrockenplatten. Selbstverständlich würden die Präservative ihre Wirkung nicht ausüben können, wenn sie nicht in das Gelgefüge der Kollodiumhaut eindringen

1) Lüppo-Cramer, Photograph. Industrie 1912, S. 572 und 1006.

2) Lüppo-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie, Halle 1902, S. 8.

3) H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 441.

4) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, S. 28; Kolloid-Zeitschr., Bd. I (1907), S. 227.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

könnten. Denn eine bloße oberflächliche Benetzung der äußeren Grenzfläche würde wohl kaum von großem Einfluß sein können. Allerdings hat Wilder D. Bancroft[1]) auf dem V. Internationalen Kongreß für Photographie zu Brüssel 1910 anscheinend angenommen, daß eine Benetzung der Kollodiumhaut mit z. B. verdünnter Gelatinelösung nur zu einer rein oberflächlichen Bedeckung der Schicht (étendage superficiel) führen könne, und daß aus diesem Grunde meine Resultate, die gegen die Rolle der Gelatine als chemischer Sensibilisator sprechen sollten, nicht stichhaltig seien.

Demgegenüber ist es nun wichtig, daß man die Diffusion eines typischen Kolloides, nämlich des kolloiden Silbers, in die Kollodiumhaut mit Leichtigkeit demonstrieren kann. Sowohl das mit Ferrozitrat wie das mit Dextrin reduzierte Silbersol nach Carey Lea[2]) (0·5%) werden unzweifelhaft von der wasserfeuchten Kollodiumschicht aufgenommen, so daß ziemlich stark gefärbte gelbe Schichten entstehen. Selbstverständlich ist bei diesen Versuchen die Haut vorher wie nachher mit destilliertem Wasser zu waschen. Auch kolloides Eisenoxyd färbt die Kollodiumhaut deutlich an. Diese Befunde stehen nicht etwa im Widerspruch zu den oben zitierten Angaben von Zsigmondy und seinen Mitarbeitern[3]), denn bei jenen Filtrationsversuchen wird einerseits eine erheblich dickere Membran benutzt, anderseits handelt es sich bei den Versuchen dieser Forscher um eine ausgesprochene Durchlässigkeit durch die Schicht hindurch. Dies ist aber ein großer Unterschied gegenüber der bloßen „Anfärbung" der sehr dünnen photographischen Schichten, in deren Poren sich die Ultramikronen offenbar nur „fangen", ohne deshalb hindurchgehen zu können, ebensowenig wie sie ja beim Waschen aus der Schicht nicht wieder hinausgehen. Es fragt sich übrigens, ob man unter diesen Bedingungen überhaupt von einer „Adsorption" sprechen kann. So gut wie kolloides Silber und Eisenoxydsol dringen nun aber offenbar auch Gelatinelösung, Albumin, Gummi, Dextrin und die zahlreichen anderen „Präservative" in die offenen Poren der Kollodiummembran ein und auch sie werden durch Waschen, auch mit heißem Wasser, nicht etwa aus der Schicht entfernt, wie sich aus mehreren Angaben der alten Forscher schließen läßt[4]) und von mir bezüglich der Gelatine noch besonders wieder festgestellt wurde. Übrigens läßt sich die porenoffenhaltende Wirkung der organischen Kolloide in der Nitrozellulosehaut nach dem Eintrocknen auch wieder sehr gut durch die nachfolgende Färbung mit Kristallviolett demonstrieren.

Es ist von den „nassen Platten" bekannt, daß das Bild relativ mehr an der Oberfläche der Schicht sich befindet als bei den Gelatineschichten, daß das Silber, wie Eder oben sagte, als rauhes, allerdings sehr schwaches Relief über die glatte Kollodiumschicht emporragt. Man sieht dies besonders deutlich, wenn man ein trockenes Kollodiumnegativ mit dem Finger reibt. Auch bei den chemisch entwickelten Negativen auf Bromsilber-Kollodiumemulsion kann man dies beobachten: der ursprünglich

---

1) Zitiert nach Petites Nouvelles photographiques 1911, S. 9.

2) Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea, Dresden 1908, S. 80 und 140.

3) Bechhold (Kolloid-Zeitschr., Bd. II, S. 7 bis 8) erwähnt, daß bei allen seinen Versuchen mit Kollargol die Filtransseite schwarz wurde, auch in den Fällen, in denen das kolloide Silber durch die nicht zu dichte Membran hindurchfiltrierte.

4) Fothergill, Eder, Handbuch, Bd. II, S. 519, 533, 399.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

matte hellgraue Silberniederschlag geht beim Reiben in einen hellglänzenden über[1]). Besonders auffallend zeigen ihren fast rein oberflächlichen Sitz auf der Kollodiumhaut die physikalisch entwickelten Bilder auf den eingetrockneten Jodbromsilberplatten. Hier ließen sich die getrockneten Bilder zum größten Teil (nach der Tiefendimension gerechnet) abreiben, wie auch E. Lehmann a. a. O. hervorhebt. Wurden unter gleichen Verhältnissen mit 1%iger Gelatinelösung „präservierte“ Platten behandelt, so ließ sich das (getrocknete) Bild nicht abreiben, das Silber ging aber in einen hellen Spiegel über. Schon Eder[2]) gibt an, daß das Albumin auch eine Rolle als Schutz- und Einhüllungsmittel der Kollodiumschichten spiele, daß die Schicht dadurch, namentlich beim Eintrocknen, so fest werde, daß sie sogar Reibungen widersteht. Auch die viel größere Deckung der Bilder auf den mit Gelatine „überzogenen“ Kollodiumschichten beweist, daß bei ihnen das Bild sich mehr nach den Tiefendimensionen erstreckt. Es kann unter diesen Umständen auch vorkommen, daß bei Vergleichen zwischen Platten mit und ohne Präservativ ziemlich dieselbe Schwärzungskurve resultiert, dabei aber das Silber topographisch ganz erheblich verschieden verteilt ist.

Bei den Versuchen mit dem Negativsilber auf den eingetrockneten Badeplatten wurde mehrfach beobachtet, daß nach dem Abreiben Umkehrungserscheinungen auftraten, während das ursprüngliche Bild normal war. Das an den stark belichteten Bildstellen sich sehr rasch ablagernde Silber scheint hier verhältnismäßig mehr an der Oberfläche zu liegen als an den schwächer belichteten Bildteilen, wo das Reduktionsgemisch Zeit hat, auch in die Tiefe zu dringen, ein Analogon zu der Abhängigkeit der topographischen Verteilung des Silbers gewöhnlicher Negative von der Geschwindigkeit des Entwicklers[3]). Mit der auch von E. Lehmann a. a. O. betonten auffallend großen Neigung der eingetrockneten Jodsilberkollodiumplatten zur Solarisation hat diese Erscheinung natürlich nichts zu tun. Vgl. auch die Ausführungen über die Schichtoberflächenentwicklung bei Jodsilber**gelatine** (oben S. 398).

Über Kollodium-Trockenplatten.

Im vorhergehenden Abschnitt wurden bereits die recht verwickelten Verhältnisse in den Kollodiumschichten besprochen. Mancherlei Unklarheiten ließen es wünschenswert erscheinen, besonders die eigenartigen Verhältnisse beim Eintrocknen der Bromsilberkollodiumemulsionsschichten weiter zu verfolgen.

Es wurde zunächst eine Bromsilberkollodiumemulsion ausgearbeitet, wobei das in den bekannten Vorschriften von A. von Hübl[4]) sowie von Jonas[5]) vorge-

1) Den leichten Übergang des ausgefällten Silbers in seinen verschiedenen Formen in spiegelglänzendes durch bloßes Drücken hat schon 1848 J. C. Poggendorff (Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie, Bd. LXXV [1848], S. 343 und 344) und später auch H. W. Vogel (Poggendorffs Annalen, Bd. CXVII [1] [1862], S. 316 u. f.) beschrieben. Auch in den außerordentlich wichtigen Arbeiten von V. Kohlschütter und seinen Mitarbeitern (Zeitschrift für Elektrochemie 1913, S. 161 u. f.) über die Silberformen finden sich hierüber mehrere Angaben.

2) Eder, Handbuch, Bd. II, S. 535.

3) Lüppo-Cramer, Photogr. Industrie 1911, S. 1453; Photographische Korrespondenz 1912, S. 383. Dieses Buch, S. 394.

4) A. v. Hübl, Eders Handbuch d. Photographie 2 (Halle 1898), 421.

5) Jonas, Eder a. a. O. S. 418.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

schriebene Ammoniak wegen seiner zersetzenden Wirkung auf die Nitrozellulose vermieden wurde. Es zeigte sich hierbei übrigens, daß auf diese Weise Emulsionen erhalten wurden, die keinerlei Nachteile, sondern eher Vorzüge vor den Ammoniakemulsionen besitzen, die vor allen Dingen aber viel sicherer herzustellen sind.

150 ccm vierprozentiges Kollodium werden mit je 150 ccm Alkohol und Äther verdünnt. 13 g Bromammonium werden in 20 ccm Wasser heiß gelöst und dazu 30 ccm Alkohol gegeben. Diese Lösung wird darauf zur Kollodiumlösung zugefügt.

20 g Silbernitrat werden in 30 ccm heißem Wasser gelöst und 60 ccm Alkohol zugefügt. Die Silberlösung wird dann langsam zur Kollodiumlösung unter kräftigem Schütteln gegossen. Nach der Emulgierung fügt man noch 200 ccm vierprozentiges Kollodium zu.

Die Emulsion wird hierauf sofort mit Wasser ausgefällt, gewaschen, abgepreßt und durch Behandeln mit Alkohol vom Wasser befreit. Alsdann löst man die Emulsionsstückchen in 500 ccm Alkoholäther auf.

Meine Versuche mit diesen Platten ergaben zunächst, daß der Überguß von Gelatine oder Gummi in keiner Weise genügt, um die ausreichende Permeabilität der Schichten beim Eintrocknen zu erhalten. Es entstehen immer nur ganz dünne Bilder und auch die schwere Fixierbarkeit zeigt, daß die Schichten schwer durchdringlich sind. Weicht man aber die Platte vor der Entwicklung kurz in Alkohol ein, so geht Entwicklung und Fixierung glatt vor sich, man erhält kräftige und glasklare Bilder. Auch die ohne „Präservativ" eingetrocknete Platte entwickelt sich nach dem Alkoholvorbade anstandslos; Kraft und Gradation des Bildes ist von der der mit den Schutzkolloiden imprägnierten Schichten (wenigstens im frischen Zustande nach dem Eintrocknen) kaum verschieden.

Das Alkoholvorbad wird für Kollodiumtrockenplatten von zahlreichen Autoren [1]) vorgeschrieben, doch gewinnt man aus der Literatur vielfach den Eindruck, als ob die mit der Schicht eingetrockneten Kolloide, wie Gummi, Gelatine oder Albumin, dieselbe porenoffenhaltende Wirkung hätten. Ich finde sogar folgende Angabe [2]): „Gummihaltige Präservative lösen sich in Alkohol nicht auf; deshalb unterläßt man nach deren Anwendung das Abspülen mit Alkohol." Die Grundlage dieser Angabe, wonach bei Gegenwart von Gummi ein Alkoholvorbad unnötig sei, kann nur dann zutreffend sein, wenn auch noch andere Substanzen als gerade Gummi oder Gelatine usw. in dem Präservativ zugegen sind. Angesichts der zahllosen Vorschriften für Präservative und der nicht immer genauen sonstigen Angaben zur Verarbeitung ist es daher notwendig, wiederholt zu betonen, daß durch das organische Kolloid allein keine für die Praxis ausreichende Permeabilität der Kollodiumhaut erhalten wird, wenn man nicht vor der Entwicklung das Alkoholvorbad einschaltet. Andererseits kann man das Alkoholvorbad entbehren, wenn man der kolloiden Präservativlösung außerdem noch ein leicht lösliches Kristalloid zufügt. Diese Kristalloide sind das eigentliche porenoffenhaltende Agens, während die Kolloide hauptsächlich nur eine schleierwidrige Wirkung ausüben.

Meine ersten guten Resultate erhielt ich durch Übergießen der frisch gegossenen und dann mit Wasser bis zur gleichmäßigen Benetzung gewaschenen Schichten mit einer Lösung von 0,1 Proz. Gelatine (oder Gummi oder Albumin) und gleichzeitig

1) J. M. Eder, a. a. O. S. 425, 429, 432, 434, 440, 441.
2) J. M. Eder, a. a. O. S. 433.

2 Proz. Zucker oder auch Glyzerin. Zucker oder Glyzerin können aber grundsätzlich auch durch andere chemisch indifferente nicht zu leicht auskristallisierende Salze ersetzt werden. Es eigneten sich hierfür: Ammoniumnitrat, Ammoniumsulfat, Natriumnitrit, Kaliumsulfat, Natriumazetat. Kaliumnitrat und Kaliumsulfat sind dagegen ganz ungeeignet, weil sie gleich zu leicht unregelmäßige kristallinische Ausscheidungen geben. Zitronensäure erhält auch gut die Durchlässigkeit, aber sie wirkt bereits dem Entstehen des latenten Bildes bei schwächeren Belichtungen entgegen. Bei der Nachprüfung nach mehreren Tagen zeigte sich, daß auch Natriumnitrit durch Auskristallisation Störungen gibt; die auf der nitrithaltigen Platte entstandenen Bilder waren ganz durchsetzt mit feinen Kristallbildungen. Für haltbare Platten scheint Zucker und Glyzerin am besten geeignet. Für meine Vorräte für weitere Versuche benutzte ich als Präservativlösung 0,2 Proz. Gelatine und 4 Proz. Zucker. Solche Platten waren wochenlang unverändert haltbar.

Es fiel nun schon ohne irgendwelche Vergleichsversuche auf, daß die Kollodiumtrockenplatten, deren Permeabilität auf die angegebene Weise gewahrt blieb, eine ganz bedeutende Überlegenheit in der Empfindlichkeit gegenüber den frisch gegossenen wasserfeuchten Platten zeigten. Chemische Sensibilisatoren-Wirkung kommt als Erklärung hierfür nicht in Betracht, denn bloßes Übergießen mit der Gelatine-Zuckerlösung und Exponieren im nassen Zustande zeigt keine Wirkung. Auch die ohne irgendwelchen Überguß (nur in Wasser gewaschenen) eingetrockneten Platten zeigten die starke Empfindlichkeitssteigerung, wenn man die Durchlässigkeit der Schicht durch ein Alkoholvorbad wieder herstellte. Vergleichsversuche zeigten, daß die Steigerung der Empfindlichkeit durch bloßes Eintrocknen eine mindestens 6 bis 7fache ist. Im Jones-Sensitometer gaben die trocknen Platten 10 bis 11 Grad.

Als Entwickler wirkt sowohl Metolsoda, wie Hydrochinon-Pottasche in den für Gelatineplatten üblichen Zusammensetzungen und mit reichlichem Bromsalzzusatz gut, doch geht die Hervorrufung wesentlich rascher, in 1 bis 2 Minuten, vor sich. Es sei ausdrücklich betont, daß die große Empfindlichkeitssteigerung nicht etwa mit einer Schleierbildung verknüpft ist. Allerdings geben die ohne Schutzkolloid eingetrockneten Schichten, wenn man sie durch Alkohol permeabel macht, bei verlängerter Entwicklung leicht Schleier, was aber durch die organischen Kolloide aus dem oben diskutierten Grunde vermieden wird.

Die ganz auffallende Empfindlichkeitssteigerung der Kollodiumschichten, die also ausschließlich auf den Prozeß des Eintrocknens zurückzuführen ist, veranlaßte zu Versuchen darüber, ob man nicht vielleicht diesen praktisch wertvollen Effekt auch erzielen könne, wenn man die Emulsion selbst vor dem Gießen zunächst eintrocknete und dann wieder neu auflöste. Die nach dem Emulgieren durch Wasser ausgefällte Emulsion wurde bei Zimmertemperatur getrocknet und nach 24 Stunden erneut wieder in Alkoholäther gelöst. Es zeigte sich dann aber keinerlei Empfindlichkeitssteigerung.

Bei physikalischer Entwicklung im sauren Metol-Silberverstärker zeigt die trockene Kollodiumplatte nicht nur nicht eine höhere Empfindlichkeit als die nasse, sondern umgekehrt: die nasse Platte ist mindestens 2 bis 3 mal empfindlicher als die trockene. Bei der physikalischen Hervorrufung nach primärem Fixieren ist dagegen kein erheblicher Unterschied zwischen nasser und trockner Platte festzustellen.

Diese überraschenden Befunde sind meines Erachtens nur auf folgende Weise

zu erklären. Die eigentliche „Lichtempfindlichkeit", d. h. die Geschwindigkeit der Keimbildung, ist auf der trocknen Platte nicht wesentlich von der auf der nassen unterschieden, wie das Verhalten nach primärem Fixieren zeigt. Beim Eintrocknen ist aber, wahrscheinlich innerhalb der einzelnen Bromsilberkörnchen, ein so fester Zusammentritt der vielleicht vorher noch von minimaleu Kollodiumhüllen voneinander getrennten Primärteilchen eingetreten, daß ein geschlossenes, nach außen fest abgegrenztes und für wässerige Lösungen undurchlässiges Korn entstanden ist. Daß es sich hierbei nicht um eine normale Reifung (Ostwald-Reifung) handeln kann, ist von vornherein anzunehmen, andererseits deutet auch der Befund, daß nach dem Eintrocknen der Emulsion als solcher und dem Wiederauflösen die Empfindlichkeitssteigerung nicht mehr vorhanden ist, darauf hin, daß nur eine reversible Agglutinationsreifung stattgefunden hat.

Gegenüber dem chemischen Entwickler („Korntiefenentwickler") [1] verhält sich jenes beim Trocknen in sich fest zusammengebackte Teilchen wie ein Individuum, und eine gleiche Menge von latenten Belichtungskeimen kann hier mehr Silber zur Reduktion prädisponieren als in dem nicht eingetrockneten Korn, in welchem die innere Fortpflanzung der Reduktion durch gequollene Kollodiumschutzhüllen gehindert sein mag.

Anders bei physikalischer Entwicklung. Hier erfolgt keine Reduktion des zusammengebackten Kornes von außen nach innen, sondern die Silberabscheidung kann nur außen stattfinden. Da aber nur mehr der an den Grenzflächen liegende Teil der Belichtungskeime dem Entwickler zugänglich ist, so stehen dem naszierenden Silber erheblich weniger wirksame Keimmengen gegenüber als bei der noch feuchten Schicht, in der auch die ursprünglichen Oberflächen der Primärteilchen der Verstärkung durch das Silber offen stehen werden.

Sehr merkwürdig ist nun weiter die Tatsache, daß die Empfindlichkeitssteigerung beim Eintrocknen der Kollodiumemulsionschicht nur dann erfolgt, wenn man die Schicht nach dem Gießen erst so lange mit Wasser wäscht, bis sie gleichmäßig benetzt wird. Trocknet man die gegossene Schicht direkt ein, so ist sie sogar noch ganz bedeutend weniger empfindlich als die ursprünglich nasse Schicht. Diese Versuche wurden mit Platten angestellt, die keinerlei Imprägnierung enthielten. Ihre Permeabilität wurde daher durch ein Alkoholvorbad vor dem Entwickeln erreicht, und um Schleierbildung hintanzuhalten, wurde die Schicht vor dem Entwickeln noch mit der Gelatine-Zuckerlösung übergossen.

Bezüglich der verschiedenartigen Wirkung der Präservative, was die Art ihrer Anwendung anlangt, erwähnt Eder l. c. S. 397, daß der Effekt besser werde, wenn man das Präservativ auf die erst mit Wasser gewaschene Platte gießt, als wenn man es (soweit dies im Einzelfall möglich), gleich mit in die Emulsion gibt und die Schicht dann direkt trocknen lasse. Daß aber schon die bloße Verschiedenheit, ob man mit dem Alkoholäther in der Schicht, oder erst nach der Benetzung mit Wasser eintrocknet, einen solchen Unterschied bewirkt, daß die nach der Wasserbenetzung getrocknete Platte 10 Grad Jones, die direkt eingetrocknete aber nur 1 Grad zeigt, beweist einen ganz eigenartigen Einfluß des Wassers entweder bei der Koagulation des Bromsilberkollodiums oder beim Vorgange des Eintrocknens [2]). Vor dem Eintrocknen, d. h.

---

1) Vgl. R. Ed. Liesegang u. Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 9, 290 (1911). Dieses Buch, S. 371.

2) Man vergleiche hierzu den „Wassereffekt" bei Jodsilbergelatineschichten. S. 583.

direkt nach dem Gießen der Schichten, ist kein erheblicher Empfindlichkeitsunterschied vorhanden, ob die Platte erst mit Wasser benetzt wird oder unter Zusatz von etwas Glyzerin zur flüssigen Emulsion (zur Verhinderung des raschen Eintrocknens) direkt nach dem Gießen exponiert wird. Einige Tage langes Aufbewahren der eingetrockneten Platten verminderte den großen Unterschied nicht. Auch bei physikalischer Entwicklung war der große Unterschied festzustellen, und selbst bei der Entwicklung nach primärem Fixieren gab die wasserfeucht eingetrocknete Platte eine ganze Skalenreihe mehr als die direkt nach dem Gießen eingetrocknete. Der Empfindlichkeitsunterschied scheint also in diesem Falle wohl wenigstens zum Teil schon bei der Belichtung sich herauszubilden. Die Ursache dieser Verschiedenheit ist mir vorläufig nicht klar, vielleicht ist aber dieser auffallende Unterschied in der Art des Eintrocknens der Kollodschichten, der offenbar früher nicht in seiner Bedeutung erkannt wurde, die Ursache mancher Widersprüche und Unklarheiten in den Angaben der Literatur, die sich über jenen Punkt nicht immer genügend deutlich ausläßt.

Erwähnenswert ist auch, daß eine auch längere Quellung der trocknen Kollodplatten in Alkohol nicht etwa die Empfindlichkeit veringert, während ja die völlige Wiederauflösung der mit Wasser eingetrockneten Emulsion in Alkohol-Äther die ursprüngliche Empfindlichkeitszunahme wieder aufgehoben hatte. Auch für diese Versuche wurden ohne jedes Präservativ eingetrocknete Platten benutzt, da man sonst Komplikationen durch das andere Kolloid hätte befürchten können. Alle oben beschriebenen Vergleiche wurden höchstens 24 Stunden nach dem Eintrocknen der Schichten angestellt.

Nach der im vorstehenden gewonnenen neuen Erkenntnis, daß beim Eintrocknen der Kollodiumemulsionsschicht sich manche Verhältnisse beträchtlich ändern und daß die Rolle der in den „Präservativ"-Lösungen vorhandenen Substanzen vielfach nicht richtig gedeutet worden ist, erschien es angezeigt, die Bedeutung der halogenabsorbierenden Agenzien, der chemischen Sensibilisatoren im Sinne H. W. Vogels, unter neuen Gesichtspunkten nachzuprüfen. Die Möglichkeit, die Kollodschichten trocken zu verwenden, gestattet auch den normalen Gebrauch der üblichen Sensitometer, und die Vergleiche gestalten sich daher wesentlich sicherer als bei feuchten Platten.

Übereinstimmend mit Fr. Wilde und Schultz-Sellack, die die empfindlichkeitssteigernde Wirkung der sogen. Sensibilisatoren bei nassen Platten überhaupt leugneten, hatte ich gefunden [1]), daß die halogenabsorbierenden Agenzien ihre theoretisch vorauszusetzende Wirkung durchaus nicht immer erkennen lassen. Zwar wirken sie unter allen Verhältnissen beim Jodsilber und es ist daraus wohl ohne weiteres zu schließen, daß auch der sehr variierende Jodsilbergehalt der alten „nassen Platten" oft die Ursache von widersprechenden Angaben gewesen sein mag.

Beim Bromsilber wirken die Sensibilisatoren auch stets im Stadium der vorgerückteren Belichtung, wo der Bromdruck schon eine gewisse Höhe erreicht hat, doch spielen sie im Anfangsstadium der photochemischen Zersetzung, wie sie allein bei der nachfolgenden gewöhnlichen Entwicklung in Frage kommt, im allgemeinen noch keine empfindlichkeitssteigernde Rolle. Spätere Untersuchungen des Verfassers hatten nun noch weitere Bedingungen für den Wirkungsbereich der Sensibilisatoren erkennen lassen.

Eine Wirkung des Bromabsorbens tritt immer erst dann hervor, wenn ge-

1) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme (Halle 1907), 38.

nügend Brom abgespalten ist. Da nun die physikalische Entwicklung (oder allgemeiner die Kornoberflächenentwicklung) bei nicht gar zu kleinem Korn stets im Verhältnis ein erheblich größeres Quantum an Silberkeimmaterial und also auch an abgespaltenem Brom voraussetzt als die chemische, so treten Empfindlichkeitssteigerungen durch Bromabsorption bei physikalischer Entwicklung schon unter Umständen auf, wo sie bei chemischer Hervorrufung noch nicht beobachtet werden können. Auch bei physikalischer Entwicklung macht sich diese Wirkung erst bei vorgerückteren Belichtungen geltend, während gleichzeitig in den schwächer belichteten Bildteilen unter Umständen sogar eine Verminderung der Wirkung zutage tritt [1]). Besonders lehrreich ist in dieser Beziehung das Verhalten des Amidols als Schichtimprägnierung [2]), das bei nachfolgender Entwicklung eine enorme Empfindlichkeits verringerung zur Folge hat, während es die direkte Schwärzung sehr stark unterstützt. Aus dem angegebenen Grunde erhält man auf Bromsilbergelatine bei physikalischer Entwicklung ein kräftigeres, „härteres" Bild bei Anwendung eines Halogenabsorptionsmittels.

Bei außergewöhnlich kleinem Korn, wie es die sogen. kornlosen Emulsionen besitzen, ist die für die Entwicklung erforderliche relative Keimmenge so groß, daß schon bei gewöhnlicher chemischer Entwicklung eine außerordentlich starke Wirkung der Bromabsorptionsmittel festzustellen ist [3]). Da also der Dispersitätsgrad des Halogensilbers auch von großer Bedeutung ist für die Wirkung der Sensibilisatoren, so wird vielleicht bei „nassen Platten" auch die Dauer des Silberns indirekt einen Einfluß auf die Wirkung der Sensibilisatoren ausüben, da bei der Silberung eine Reifung stattfinden kann [4]). Auch bei Kollodiumemulsionen wird die Korngröße sicherlich auch für die Wirkung der Sensibilisatoren bedeutungsvoll sein.

Was nun die Wirkung von Halogenabsorptionsmitteln auf die Empfindlichkeit der oben beschriebenen Bromsilberkollodiumschichten anlangt, so ergaben meine Versuche mit diesem Material insofern eine Bestätigung meiner alten Erfahrung, als frisch gegossene wasserfeuchte Platten nach dem Übergießen mit einprozentiger wässeriger Tanninlösung keinerlei Empfindlichkeitszunahme zeigten. Dagegen scheint das als Sensibilisator früher am meisten geschätzte Tannin bei dieser Anwendungsweise dadurch eine Empfindlichkeitszunahme bewirken zu können, daß es während der zum Eintrocknen erforderlichen Zeit bereits eine geringe reduzierende Wirkung auf das Bromsilber ausübt, also ganz ähnlich wie die Reduktionsreifung bei Bromsilbergelatine wirkt. Hierfür spricht der bei chemischer Entwicklung stets auftretende nicht unerhebliche Schleier, der mit der Dauer der Aufbewahrung der Platte zunimmt. Es wird dabei oft eine Empfindlichkeitssteigerung um mehrere Grade der Jonesskala erzielt. Bei physikalischer Entwicklung war der Effekt dieser Reduktionsreifung durch Tannin bei frischen Platten in den meisten Fällen nicht zu erkennen, und es zeigte sich demgemäß auch kaum eine Verlängerung der Skala. Bei Verwendung von Gallussäure, die als „Präservativ" früher ebenfalls vielfach vorgeschlagen wurde, war die Empfindlichkeit in bezug auf die schwächer belichteten Skalenfelder erheblich geringer als auf der nur mit Gelatine und Zucker imprägnierten Kontrollplatte, Nitrit ließ die Länge der Skala unverändert.

---

1) Photogr. Korr. 1914, 60.
2) Photogr. Industrie 1915. 192.
3) Photogr. Korr. 1912, 76.
4) Photogr. Korr. 1913, 275.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

Sowohl bei Tannin, wie bei Gallussäure und Nitrit war aber eine ganz erhebliche Zunahme der Schwärzung in den ersten Skalenreihen zu konstatieren, so daß der praktische Effekt einer stärkeren Deckung des Bildes hier offenbar durch Halogenabsorption erreicht wurde. Es wurden für diese Versuche als Übergüsse vor dem Eintrocknen folgende Lösungen verwendet: 1. 0,2 Proz. Gelatine + 4 Proz. Zucker; 2. 0,2 Proz. Tannin + 4 Proz. Zucker; 3. 0,2 Proz. Gelatine + 2 Proz. Natriumnitrit; 4. 0.2 Proz. Gelatine + 4 Proz. Zucker + 0,2 Proz. Gallussäure. Die Prüfung geschah im allgemeinen nicht später als 15 Std. nach dem Gießen der Platten. Nach der Belichtung unter Jonesskalen mit Tageslicht (½ Minute) wurden die Platten erst gewaschen und dann nebeneinander im Metolverstärker (4 g Metol, 4 g Zitronensäure, 200 ccm Wasser; kurz vor dem Gebrauche mit 6 ccm 10 prozentiger Silbernitratlösung zu mischen) hervorgerufen. Es ist auch bei diesen Versuchen auf eine genügende „Ausentwicklung" zu achten, genau wie dies bei analogen Versuchen mit Gelatineplatten beschrieben wurde [1]. Die Bilder auf den mit Bromabsorptionsmitteln imprägnierten Platten erscheinen viel rascher, ohne daß aber die Länge der Skalen bei fortgesetzter Entwicklung gegenüber der auf der nicht imprägnierten Platte zunähme.

Während eine Sensibilisatorenwirkung des Tannins sogleich nach dem Übergießen der wasserfeuchten Platte bei chemischer Entwicklung nicht festgestellt werden konnte, bewirkte das Tannin auffallenderweise sehr wohl eine Steigerung der Empfindlichkeit um das Doppelte, wenn es der Emulsion als solcher zugefügt wurde. Zu 50 ccm der Kollodiumemulsion wurde 1 ccm einer fünfprozentigen alkoholischen Tanninlösung zugegeben. Es machte keinen merklichen Unterschied, ob die Platten nach einigen Stunden oder erst nach 2 Tagen mit der tanninhaltigen Emulsion übergossen, dann gewaschen und naß exponiert wurden. Man kann also unter diesen Bedingungen die empfindlichkeitssteigernde Wirkung kaum als Reduktionsreifung auffassen, sondern muß sie wohl auf Bromabsorption während der Belichtung zurückführen. Es zeigt sich nun hier ein ähnlicher Unterschied wie in dem Verhalten zwischen wasserfeuchter und nicht mit Wasser benetzte Platte beim Eintrocknen der Schicht. Man muß zur Erklärung dieses Unterschiedes wahrscheinlich nicht nur ein kolloidchemisch verschiedenes Verhalten der Emulsion, — ob wasserfeucht oder in alkoholisch-ätherischer Gallerte —, sondern auch das bekannte kolloidchemisch verschiedene Verhalten des Tannins je nach seinem Lösungsmittel heranziehen. Tannin ist in alkoholischer Lösung kristalloidlöslich, in wässeriger dagegen kolloidlöslich [2]. Es ist denkbar, daß die Tanninteilchen in wässeriger Lösung nicht in die feinen Poren der einzelnen Bromsilberteilchen eindringen können, während ihnen dies in alkoholischer Lösung sehr wohl möglich ist. Der Effekt wird im letzteren Falle natürlich größer sein.

Wurden nun die mit Tannin in der Emulsion gegossenen Platten nach dem Abwaschen und Übergießen mit Gelatine-Zuckerlösung getrocknet, so waren bei physikalischer Entwicklung die Verhältnisse dieselben wie oben angegeben, doch war die Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der Kontrollplatte bei chemischer Hervorrufung nicht mehr festzustellen; die Empfindlichkeit beider Platten betrug 11 Grad Jones. Zur Erklärung dieses auffälligen Verhaltens dürfte wieder die oben

---

1) Photogr. Korr. 1914, 62.

2) Vgl. Arthur Müller, Allgemeine Chemie der Kolloide (Leipzig 1907) 18; H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909), 441.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

gegebene Hypothese über den Eintritt einer Agglutinationsreifung während des Eintrocknens einen Anhalt geben können. In der noch nassen Schicht ist die Summe der bei der Entwicklung in Frage kommenden Oberflächen größer und der Sensibilisator daher wirksamer, während nach dem Eintrocknen nur mehr die viel geringere Oberfläche der agglutinierten Teilchen in Frage kommt, der gegenüber der Sensibilisator keine praktisch merkliche Wirksamkeit mehr entfalten kann.

Die Annahme einer Agglutinationsreifung beim Eintrocknen des Kollodiumbromsilbers, die zugleich voraussetzt, daß die mikroskopisch sichtbaren Körner der Emulsion aus kleineren Primärteilchen zusammengesetzt sind, ist nicht so unwahrscheinlich, wenn man bedenkt, daß bei den beschriebenen Emulsionen jede Möglichkeit einer Ostwald-Reifung bei der Herstellung eigentlich so gut wie ausgeschlossen ist. Fällt man in wässeriger Lösung das Bromsilber aus, so erhält man ja ebenfalls äußerlich recht große Flocken, die sich aber leicht zu kleineren peptisieren lassen [1]), solange noch keine innere Strukturänderung durch Ostwaldreifung erfolgt ist. Beim Ausfällen des Bromsilbers innerhalb des Kollodiums werden sich ähnliche, wenn auch äußerlich viel kleinere Aggregate bilden, deren einzelne Primärteilchen durch Kollodiumhäutchen voneinander getrennt sind. Da innerhalb der alkoholischätherischen Lösung jede Möglichkeit eines festen Zusammenschweißens der Primärteilchen durch vorübergehende Lösung fehlt, so bleiben die Bromsilberkollodiumteilchen dauernd in einem sozusagen labilen Zustand. Es sind dies natürlich nur Hypothesen, mangels jeder anderen Erklärung der komplizierten Verhältnisse bei den Kollodiumemulsionen, die sicherlich auch die Ursache noch vieler Widersprüche und Unklarheiten sind, hielt ich es aber für gestattet, sie vorzutragen. Daß man zur Erklärung vieler kolloidchemischer Erscheinungen die innere Struktur der einzelnen entweder schon mikroskopisch oder ultramikroskopisch sichtbaren Teilchen heranziehen muß, haben die Untersuchungen von W. Mecklenburg [2]) über die Zinnsäuren, sowie auch meine Beobachtungen an den farbigen Silbersolen genügend deutlich erwiesen, und der Befund, daß die Sekundärteilchen nach der Mecklenburgschen Bezeichnung kein kompaktes Material sind, stellt sogar die ganze Grundlage der ultramikroskopischen Größenbestimmung von Metallsolen in Frage [3]).

Die in den Präservativlösungen für Kollodiumtrockenplatten verwendeten Agenzien lassen sich also in folgende Gruppen einteilen:

1. Die porenoffenhaltenden Substanzen, Zucker, Glyzerin und grundsätzlich auch zahlreiche andere Kristalloide, die nur nicht ein zu großes Kristallisationsvermögen unter den obwaltenden Umständen besitzen dürfen. Diese Kristalloide können in ihrer Wirkung auch durch ein Alkoholvorbad vor der Entwicklung ersetzt werden, das durch Quellung der Haut die Poren wieder öffnet.

2. Kolloide, wie Gelatine, Albumin, Gummi usw., denen so gut wie ausschließlich die Rolle zukommt, durch Verhinderung einer allzu raschen Auskristallisation des Silbers aus seiner übersättigten Lösung bei der Entwicklung die Schleierbildung zu verhüten [4]). Daß die Kollodiumplatten in ihrem ursprünglichen, noch gallertartigen Zustande die Schleierbildung nicht zeigen, liegt offenbar daran, daß in diesem

---

1) Photogr. Korr. 1907, 572, dieses Buch S. 87.
2) W. Mecklenburg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 74, 207—280 (1912).
3) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 14, 186 (1914).
4) Koll.-Zeitschr. 13, 38 (1913).

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zustande das Kollodium selbst noch als Schutzkolloid wirkt, eine Eigenschaft, die beim Eintrocknen zum größten Teil verloren geht [1]).

3. Die Sensibilisatoren, die beim Bromsilber nur unter bestimmten oben besprochenen Bedingungen wirksam sind. Als solche kommen nur ausgesprochene Halogenabsorptionsmittel in Betracht. Gelatine, Albumin, Gummi usw. können nicht als Sensibilisatoren angesprochen werden.

Die Überlegenheit der eingetrockneten Platte über die ursprünglich nasse mag, allerdings nur soweit chemische Entwicklung in Frage kommt, vielleicht auch manchmal die Ursache gewesen sein, daß man die Wirkung des bloßen Eintrocknens den hierbei zur Erhaltung der Entwickelbarkeit notwendigen Zusätzen an sich zuschrieb.

Von den übrigen Eigenschaften der Kollodiumtrockenplatten seien noch folgende erwähnt.

Der Art ihrer Herstellung nach war ohne weiteres anzunehmen, daß die Emulsionen keine Reduktionskeime enthielten. In der Tat ist entsprechend der völligen Abwesenheit von Silberkeimen in der unbelichteten Schicht ein Bad von Chromsäure ohne jeden Einfluß auf die Empfindlichkeit, während gereifte Gelatineplatten eine enorme Einbuße an Empfindlichkeit dadurch erleiden [2]). Der Abwesenheit von Silberkeimen entsprechend ist auch Wasserstoffsuperoxyd ohne jede Wirkung, da eine „Schleierkeimanätzung“ [3]) nicht stattfinden kann.

Sehr leicht unterliegen die Kollodiumtrockenplatten der Solarisation. Bei nachfolgender physikalischer Entwicklung wurde eine Umkehrung in den ersten Feldern der Jones-Skala schon erreicht, ehe noch die letzten Felder sich überhaupt entwickelten. Besonders eklatant trat diese leichte Solarisation auf bei einem Versuch, mit sehr verdünntem Hydrochinonpottasche-Entwickler eine farbige Entwicklung zu erzielen. Es waren hier drei Felder der Skala schon umgekehrt, ehe der Grad 20 normal erschienen war. Farbige Reduktionen sind übrigens auf den Kollodiumplatten nicht zu erreichen. Auch regelrechter dichroitischer Schleier ist bei Kollodiumplatten nicht bekannt [4]).

Die Imprägnierung mit Halogenabsorptionsmitteln verhindert auch bei den Kollodplatten die Umkehrung vollständig.

Die Entwicklungsbeschleunigung durch Keimbloßlegung mittelst Jodidlösung [5]) erfolgte sowohl bei nassen, wie bei eingetrockneten Kollodiumplatten, sowohl bei physikalischer wie bei chemischer Entwicklung. Sehr schön verlief der früher bei Gelatineplatten beschriebene Versuch, die Solarisation durch Keimbloßlegung mit Jodsalzlösung aufzuheben (physikalische Entwicklung), was mit meiner Theorie der Solarisation wie der Keimbloßlegung bestens in Übereinstimmung steht [6]).

Kurzes Baden der latenten Bilder auf Kollodiumtrockenplatten in zehnprozentiger Bromkaliumlösung hatte einen stark abschwächenden Einfluß auf die weniger stark belichteten Bildteile. Dieser Unterschied der Kollodiumschichten gegenüber Gelatineschichten wurde bezüglich noch nasser Kollodiumplatten bereits 1902 von

---

1) Koll.-Zeitschr. 13, 36 (1913).
2) Photogr. Mitt. 1909. 328. Dieses Buch, S. 11.
3) Lüppo-Cramer, Photogr. Industrie 1914, 234.
4) Eders Jahrb. 1906, 234.
5) Photogr. Korr. 1913, 460, dieses Buch S. 526 ff.
6) Photogr. Korr. 1912, 206.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

mir festgestellt [1]). Es ist nicht ohne Interesse, daß die als „Präservativ" in der Kollodiumtrockenplatte vorhandene Gelatine die Wirkung des Bromsalzes nicht verhindert. Baden der Kollodplatten in saurer Silberlösung (25 ccm zehnprozentiger Silbernitratlösung, 10 ccm Eisessig, 25 ccm Alkohol, aufs 50 fache zu verdünnen), darauf Waschen und Eintrocknen mit Gelatine-Zuckerlösung, hat einen stark sensibilisierenden Effekt, sowohl bei chemischer wie bei physikalischer Entwicklung. Man kann annehmen, daß die Wirkung des Silberbades hauptsächlich darin besteht, daß es die unauswaschbar adsorbiert bleibenden Bromsalzspuren in der Emulsion unschädlich macht, auch kann das Silbersalz vielleicht erst beim Beginn der Entwicklung in den Vorgang eingreifen. Seine Wirkung als Sensibilisator im Sinne Vogels ist jedenfalls nicht eindeutig.

Die „Entwicklung" mit Ammoniak [2]), verläuft bei den Kollodiumtrockenplatten ganz wie bei Gelatineplatten, nur geht die Kornreifung viel rascher vor sich.

Die Entwicklungsbeschleunigung durch Neutralsalze [3]), wie Kaliumnitrat und Kaliumsulfat, sowie die Verzögerung durch Bikarbonat [4]), Borax und Natriumphosphat verläuft wie bei Gelatineplatten.

Die Schichttiefenentwicklung [5]) mit Amidol versagt bei den Kollodiumplatten, weil sie nur auf der adsorptiven Spaltung des salzsauren Diamidophenols durch die Gelatine beruht. Während bei der Entwicklung in den gewöhnlichen Entwicklern die Kollodiumtrockenplatte eine bedeutend höhere Empfindlichkeit als eine Bromsilbergelatine-Diapositivplatte zeigte (23 Grad gegenüber 15 Grad bei der Belichtung mit Auerlicht unter Jonesskala), gab sie bei der Behandlung mit einprozentiger Amidollösung nur eine ganz schwache Entwicklung der ersten beiden Zahlenreihen, während auf der Gelatineplatte 4 Reihen in ziemlich starker Deckung, und zwar in der bekannten zuerst von Balagny beschriebenen Weise von der Glasseite aus erschienen.

Wie schon erwähnt, tritt farbige Entwicklung bei den Kollodiumplatten nicht auf, diese ist eben an das starke Schutzkolloid bei den Gelatineplatten gebunden. Dem Mangel an Gelatine ist auch die einzige heute noch giltige Verwendung der Kollodiumtrockenplatten zuzuschreiben, nämlich für die sogenannte „Schnellphotographie", die darauf basiert, daß bei geeigneter Entwicklung ein möglichst weißes Silber entsteht [6]), wie es auf Gelatineplatten eben wegen der Gelatine nicht zu erhalten ist. Von der schwarzen Lackunterschicht auf den „Ferrotypplatten" hebt sich das weiße Silber der Kollodiumtrockenschicht als direktes positives Bild ab. Derartige Platten werden in einer einzigen Lösung entwickelt und fixiert. Man tut gut, die eingangs angegebene Emulsion noch mit einem gleichen Volum zweiprozentiger Kollodiumlösung zu verdünnen, ehe man die Ferrotypplatten damit übergießt, damit die Fixierung nicht hinter der Entwicklung zurückbleibt.

Nach dem Gießen und Benetzen mit Wasser übergießt man mit dem angegebenen Gelatine-Zucker-„Präservativ" und trocknet. Die Exposition ist für die gleichzeitige Entwicklung und Fixierung dieselbe wie für gewöhnliche Hervorrufung. Eine

---

1) Photogr. Korr. 1902, 635.
2) Koll.-Zeitschr. 10, 295, (1912); 11, 74 (1912). Dieses Buch, S. 252.
3) Koll.-Zeitschr. 15, 164 (1914).
4) Photogr. Korr. 1915, 35. Dieses Buch, S. 380.
5) Photogr. Industrie 1912, 1446, dieses Buch S. 392.
6) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. 3, 170 (1908).

Sensibilisierung mit Tannin und selbst mit Silberlösung hatte auf diese Bilder keinen Einfluß. Vorschriften für das gleichzeitige Entwickeln und Fixieren solcher Platten habe ich an anderer Stelle [1]) veröffentlicht.

Weiteres über Bromsilber-Kollodium.

In einer Arbeit über optische Sensibilisierung [2]) war festgestellt worden, daß die Überlegenheit der farbenempfindlichen Badeplatte über die in der Emulsion gefärbte hauptsächlich darauf zurückzuführen ist, daß beim Baden der Trockenplatten in Farbstofflösungen die löslichen Haloidsalze entfernt werden, die in den Handelsplatten meistens noch vorhanden sind und die einen sehr schädlichen Einfluß auf die Farbenempfindlichkeit ausüben. Daß überschüssige Haloidsalze gegen die optische Sensibilisierung wirken, ist besonders bei Bromsilber k o l l o d i u m vielfach beobachtet worden, und da diese Salze auch schon die Empfindlichkeit gegen weißes Licht bei Kollodiumplatten in ganz unvergleichlich stärkerem Maße beeinträchtigen als bei Gelatineplatten [3]), besonders leicht verständlich.

Schon in der älteren Literatur findet sich mehrfach die Angabe, daß Bromsilberkollodium, welches mit Überschuß vom Bromsalz h e r g e s t e l l t sei, überhaupt fast nicht optisch sensibilisierbar sei [4]). Es wird in diesen Angaben nicht immer deutlich zum Ausdruck gebracht, ob die löslichen Haloide bei diesen Versuchen vor der Exposition völlig entfernt oder ob, wie es vielfach üblich, die gegossenen Kollodiumplatten direkt ohne Waschung belichtet wurden. Als ich in der Annahme, daß auch die im Bromsilberkollodium unauswaschbar adsorbiert bleibenden Spuren von Haloidsalzen die optische Sensibilisierung beeinträchtigen würden, dahingehende Versuche anstellte, kam ich zu einigen Nebenbeobachtungen, die mir mitteilenswert erscheinen.

Es wurde für diese Versuche eine etwas Jodsilber enthaltende Bromsilberkollodiumemulsion benutzt, deren Herstellung ich oben ausführlich beschrieb. Zu 50 ccm einer solchen Emulsion wurden 5 ccm einer alkoholischen Bromammoniumlösung (2 g Bromammonium, gelöst in 2 ccm Wasser + 15 ccm Alkohol) gegeben und die mit dieser Emulsion übergossenen Platten mit Wasser gut gewaschen. Es zeigte sich dann bei Vergleichsaufnahmen in der Kamera, daß die Empfindlichkeit beträchtlich gesunken war: man brauchte eine zweieinhalb- bis dreifach längere Belichtung bei den mit Bromid nachbehandelten Emulsionen. Dies stimmt mit den Angaben J. M. E d e r s [5]) überein. Wurden diese (gewaschenen) Platten noch in Erythrosinlösung gebadet (eine Minute lang in der Lösung 1:50 000), so ergab sich, daß die F a r b e n empfindlichkeit n i c h t merklich infolge des Bromsalzzusatzes zur Emulsion gelitten hatte. Denn wenn man die mit dem Bromsalze behandelte Emulsion dreimal länger auf die H ü b l sche Farbentafel exponierte als die Mutteremulsion,

1) Photogr. Industrie 1915, 37.

2) L ü p p o - C r a m e r, Photogr. Industrie 1916, No. 6. u. 8.

3) L ü p p o - C r a m e r, Photogr. Korr. 1902, 643.

4) H. W. V o g e l 1876, zitiert nach H. W. V o g e l - K ö n i g, Photochemie (Berlin 1906), 179; J. M. E d e r und E. V a l e n t a, Beiträge z. Photochem. u. Spektralanalyse (Wien 1904), 89 u. 90; A. v. H ü b l, J. M. E d e r s Handb. 2 (Halle 1898), 458.

5) J. M. E d e r, Handb. 2, 392.

so wurde eine praktisch gleiche Wiedergabe des Gelb und Grün erzielt. Die Farbenwiedergabe war übrigens auch ebenso gut wie auf einer mit Erythrosin sensibilisierten mittelkörnigen Gelatineplatte (Diapositiv). Es kann also unter den angegebenen Verhältnissen nicht die Rede davon sein, daß die optische Sensibilisierung als solche bei den mit Bromsalzüberschuß hergestellten und auch nachher nochmals mit Bromsalzzusatz gegossenen, dann aber wieder gewaschenen Bromsilberkollodiumschichten gehindert oder auch nur geringer sei als bei Gelatineplatten vergleichbarer Korngröße.

Bei weiteren Versuchen mit dem bromammoniumhaltigen Kollodium wurde nun beobachtet, daß nach vier Stunden langem Stehen die Empfindlichkeit gegenüber der frisch mit Bromsalz versetzten Emulsion noch weiter auf mindestens die Hälfte gesunken war, so daß im ganzen gegenüber der Mutteremulsion eine Empfindlichkeitsverringerung auf den fünften bis sechsten Teil erreicht wurde. Es deutete schon dies einigermaßen darauf hin, daß bei der Behandlung des Bromsilberkollodiums mit Bromammoniumlösung nicht eine bloße Adsorption eintritt, weil eine solche meist in wenigen Augenblicken beendet zu sein pflegt. Vielmehr legte die größere Transparenz der mit Bromsalz versetzten Emulsion gegenüber der ursprünglichen sowie die graublaue Durchsichtsfarbe gegenüber der ursprünglichen gelbbraunen die Vermutung nahe, daß infolge der Bromsalzwirkung eine Kornvergrößerung, eine Reifung, stattgefunden habe. Dies tritt besonders deutlich bei mehrtägigem Stehen ein: die bromsalzhaltige Emulsion wird viel gelber (in der Aufsicht) und so transparent, daß man überhaupt keine auch nur einigermaßen genügend deckende Schicht mit ihr gießen kann. Die mikroskopische Untersuchung ergab eine durchgängige Vergrößerung des Kornes bis zu denjenigen Dimensionen, wie sie die grobkörnigen Gelatineemulsionen des Handels zu enthalten pflegen, während die Mutteremulsion ein Korn hat, das dem einer mittelkörnigen Diapositivplatte durchschnittlich nahe kommt. Es ließen sich genügend deckende Schichten mit diesen durch Bromsalz gereiften, übrigens deutlich kristallinischen Emulsionen erzielen, wenn nach der Sedimentierung des Bromsilbers etwa zwei Drittel der klaren Kollodiumlösung abgegossen und mit der so relativ kollodiumarm, aber bromsilberreich gewordenen Emulsion Platten hergestellt wurden. Nach völliger Überführung in das grobe Bromsilber ergaben diese Schichten rund den dritten Teil der Empfindlichkeit der ursprünglich feinkörnigen Mutteremulsion.

Das Bromsalz bewirkt also eine Kornvergrößerung, die aber nicht, wie in anderen Fällen, zu einer Erhöhung, sondern zu einer Verringerung der Lichtempfindlichkeit führt. Da zu Anfang dieses Prozesses (nach vierStunden) die Empfindlichkeitsverringerung größer war als nach mehreren Tagen, so scheint allerdings das Kornwachstum bis zu einem gewissen Grade einen entgegengesetzt gerichteten Einfluß des Bromsalzes kompensieren zu können. Immerhin haben wir hier den bisher nicht bekannten Fall einerKornvergrößerung verbunden mit einer Empfindlichkeitsverringerung. Ich habe demgegenüber früher [1]) mitgeteilt, daß sogenannte kornlose Bromsilbergelatine auch durch Reifung mit Bromsalz eine Empfindlichkeitserhöhung erfährt. Es liegen also auch hierin wesentlich andere Verhältnisse bei Bromsilberkollodium vor als bei Gelatineemulsionen. Ein solcher Unterschied zeigt sich weiter auch darin, daß es mir nicht gelang, durch Digerieren mit alkoholischer Ammoniaklösung auch nur die geringste Empfindlichkeitssteigerung des Bromsilber-

1) Koll.-Zeitschr. 17, 51 (1915).

kollodiums zu erzielen; es bildete sich stets nur bald ein starker Schleier aus. Es steht dies andererseits wieder auch damit im Einklang, daß die von mir a. a. O. angegebene Vorschrift zur Herstellung von Kollodiumemulsion ohne Ammoniak nach meinen Erfahrungen bessere Resultate liefert als die Vorschriften, die mit „Silberoxyd-Ammoniak" arbeiten..

Der empfindlichkeitsverringernde Einfluß von Bromsalz besonders bei längerer Einwirkungsdauer ergibt für die Herstellung von Bromsilberkollodium-Emulsion die Folgerung, daß man mit möglichst geringem Bromsalzüberschuß arbeiten und sofort nach der Emulgierung auswaschen soll.

Theoretisch aber ist es von Interesse, daß hier ein einwandfreier Fall von Emp findlichkeits verringerung bei gleichzeitiger Kornvergrößerung vorliegt. Wurde doch schon mehrfach darauf hingewiesen [1]), daß „eigentlich" mit einer Modifikationsänderung oder einem Kristallinischwerden des Bromsilbers eine Veringerung der Empfindlichkeit verbunden sein sollte, weil mit dem Übergang eines Körpers aus einer mehr labilen Form in eine stabilere stets eine Abnahme der freien Energie verbunden ist.

1) S. z. B. V. Bellach, Die Struktur der photogr. Negative, Marburg a. d. Lahn 1903, S. 37. K. Schaum, Arch. wiss. Phot. II (1901). S. 267.

ELFTES KAPITEL.

DIE KEIMBLOSSLEGUNG. (Lüppo-Cramer 1912.)

Die Beschleunigung der Entwicklung durch Haloidsalze.

Im Gegensatz zu der täglich in der Praxis angewendeten *verzögernden* Wirkung der Bromide bei der Entwicklung von Bromsilber, sowie der Chloride bei der Hervorrufung von Chlorsilber, ist seit langer Zeit eine *beschleunigende* Wirkung der *Jodide* bekannt. 1891 teilte A. *Lainer*[1]) mit, daß der Zusatz von *Jodtinktur* zum Hydrochinonentwickler eine Beschleunigung der Entwicklung bewirke, was später auch vielfach bestätigt wurde[2]). A. *von Hübl*[3]) stellte fest, daß auch *Jodsalze* sowohl im Eisenentwickler, wie auch in organischen Entwicklern unter Umständen eine beschleunigende Wirkung ausüben. Da die von den früheren Autoren und auch mitunter noch in späteren Veröffentlichungen[4]) erwähnte Jodtinktur in den Entwicklungslösungen sofort reduziert wird, so ist die Wirkung von Jodtinktur und von direkt zugesetzten Jodsalzen natürlich dieselbe.

A. *von Hübl* äußert sich in seinem bekannten Werke: „Die Entwicklung bei zweifelhaft richtiger Exposition" (Halle 1907, S. 27) über diesen Gegenstand folgendermaßen:

„Ganz eigentümlich ist die Wirkung von löslichen Jodsalzen. In der Regel verzögern sie die Entwicklung sehr bedeutend, mehr als die Bromide, unter gewissen Umständen können sie aber auch das Entstehen der ersten Bildspuren wesentlich beschleunigen. Dieser Fall tritt nämlich ein, wenn sich die photographische Platte wegen kurzer Exposition, geringer Konzentration der Eisenlösung und niederer Temperatur bereits einige Zeit unverändert im Entwickler

---

1) Phot. Korr. 1891, S. 475.

2) *Eders* Handbuch, 5. Aufl. Bd. III, S. 463.

3) Photogr. Rundschau 1897, S. 229.

4) Schweizer photographische Monatshefte 1912, S. 14, nach Photo-Revue 1911, Heft 2, S. 136.

befand. Das Jodsalz wirkt daher ganz verschieden, je nachdem es dem Entwickler von vornherein zugesetzt wird, oder wenn der Zusatz erst erfolgt, nachdem die ersten Bildspuren sichtbar wurden. Geht die Reduktion der Jodsilberbildung voran, so wirkt es verzögernd, finden beide Prozesse gleichzeitig statt, so kann eine Beschleunigung eintreten."

In dem bereits zitierten ersten Artikel von Hübls sowie auch in der ersten Auflage seines Buches (1898, S. 22, zitiert nach Eder a. a. O., S. 464) fügt der Forscher noch die Bemerkung hinzu:

„Diese auffallende Beschleunigung ist ohne Zweifel auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Bromsilber durch lösliche Jodsalze in Jodsilber übergeführt wird. Vielleicht unterstützt die bei dieser Umwandlung stattfindende intermolekulare Bewegung die Tätigkeit des Entwicklers."

Für eine nähere Untersuchung der eigentümlichen Wirkungsart der Jodide auf den Entwicklungsvorgang erschien es zunächst notwendig, verschiedene Möglichkeiten auseinanderzuhalten. Es wurde deshalb zuerst festgestellt, daß man das Jodsalz nicht dem Entwickler zuzusetzen braucht, sondern daß es sich bei dieser Reaktion um eine Wirkung auf das latente Lichtbild selbst handelt. Badet man normal belichtete Sensitometerskalen kurz (½ Minute) in einer 1%igen Jodkaliumlösung, wäscht und entwickelt in Hydrochinon oder Pyrogallol, so tritt ebenfalls die von Lainer, von Hübl u. a. beobachtete Entwicklungsbeschleunigung auf. Es waren auf den vorgebadeten Platten durchschnittlich zwei bis drei Skalenreihen des Chapman Jones-Testers erschienen, ehe noch die Entwicklung der nur in Wasser vorgebadeten Kontrollplatte begonnen hatte.

Besteht nach diesen Versuchen die Beschleunigung durch das Jodsalz auch in einer Veränderung des latenten Bildes, so ist dennoch die Art des Entwicklers auch von großem Einfluß, wie dies auch aus den älteren Ausgaben über die Wirkung des Jodides im Entwickler selbst hervorgeht. So konnte ich bei der Anwendung des Metol-Soda-Entwicklers keine Spur einer beschleunigenden Wirkung durch das Jodkaliumvorbad erkennen.

Bei diesen einleitenden Versuchen wurde nun bereits eine deutlich verlangsamte Fixierung der in Jodsalz vorgebadeten Platte beobachtet. Es mußte also bereits eine partielle Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber eingetreten sein.

Da nun Jodsilber an sich bekanntlich viel schwerer reduzierbar ist als Bromsilber, dieses Moment aber bei der physikalischen Entwicklung nicht in Frage kommen kann, so wurden die Versuche über die Veränderung des latenten Bildes durch das Jodid zunächst ausschließlich mit nachfolgender physikalischer Entwicklung im sauren Metol-Silber-Verstärker fortgesetzt [1]). Wegen der besseren Eignung feinkörniger und reduktionskeimfreier Platten zur physikalischen Entwicklung wurden Bromsilber-Diapositivplatten verwendet. Hierbei zeigte sich die Wirkung eines Jodkaliumvorbades noch in viel eklatanterer Weise als bei den ersten Versuchen. Auf den vorgebadeten Platten waren bereits nach zwei Minuten langer Hervorrufung alle 25 Felder der Skala zu kräftiger Deckung entwickelt, ehe auf der Kontrollplatte noch eine Entwicklung überhaupt eingesetzt hatte. Selbst wenn die Kontrollplatte 10 Minuten lang entwickelt wurde, hatte sie noch nicht die Deckung der vorgebadeten Platte nach zwei Minuten.

Bevor nun in der Untersuchung über die Wirkung der Jodide auf das latente Bromsilberbild fortgefahren wurde, stellte ich fest, daß in ähnlicher Weise ein Bromsalzvorbad auf das latente Chlorsilberbild wirkt. Auch hier zeigte sich schon nach einer kurzen Einwirkung einer nur 1%igen Bromkaliumlösung eine starke Beschleunigung der physikalischen Entwicklung. Erheblich größer war der Einfluß einer konzentrierten Vorbadlösung von Bromkalium (5 und 10 %); es wurde hier eine ganze Skalenreihe mehr erhalten als auf der Kontrollplatte.

Da die Jodidwirkung auf das latente Bromsilberbild erheblich stärker ist als die des Bromides auf das Chlorsilber, wurden die weiteren Versuche in der anfänglichen Richtung fortgeführt. Da man bisher meist eine leichte Zerstörbarkeit des latenten Bildes auch durch Jodkalium annahm [2]), versuchte ich, ob vielleicht trotz der beschriebenen Entwicklungsbeschleunigung unter den bei meinen Versuchen geltenden Bedingungen eine Abschwächung des latenten Bromsilberbildes durch das Jodsalz nach primärem Fixieren

1) Eine Keimbloßlegung durch Jodkalium stellt auch folgende ältere Beobachtung dar. Nach Penroses „Pictorial Annual" 1902, S. 125, zitiert nach Eders Jahrb. f. 1903, S. 517, soll man eine belichtete Bromsilberkollodiumemulsionsplatte durch Übergießen mit einer Jodkaliumlösung 1 : 40 in ein Jodsilberbild überführen, das sich dann wie eine gewöhnliche nasse Platte entwickeln läßt.

2) Vgl. Eders Handbuch, 5. Aufl., Bd. III, S. 72; Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 258 und 270.

zu konstatieren sei. Ich habe nämlich früher beschrieben[1]), daß eine wirkliche Zerstörung der Gesamtmasse des latenten Bildes nur dadurch nachzuweisen ist, daß man nach primärem Fixieren hervorruft, da die gewöhnliche Entwicklung, sowohl die chemische, wie besonders die physikalische, fast ausschließlich von den an der Kornoberfläche vorhandenen Silberkeimen abhängt, während die primäre Fixierung auch weiter im Innern des Kornes sich befindendes Silber bloßlegt und damit der sekundären physikalischen Entwicklung zugänglich macht.

Wurden nun die für die geplante Feststellung zusammengehörigen Plattenpaare unter den erforderlichen Vorsichtsmaßregeln primär fixiert und physikalisch entwickelt, so zeigte sich keine Spur von Abschwächung des latenten Bildes durch das Jodidvorbad, sondern es entstanden ganz genau gleiche Skalenbilder. Selbst bei einer drei Minuten langen Einwirkung einer 10%igen Jodkaliumlösung ließ sich nur eine sehr geringe Abschwächung des latenten Bildes konstatieren, obgleich unter diesen Verhältnissen, wie an der sehr langsamen Fixierung zu erkennen war, eine sehr weitgehende, um nicht zu sagen völlige Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber stattgefunden hatte. Die vermeintlich leichte Zerstörung des latenten Bildes durch Jodkalium ist also ein Irrtum, dessen Ursprung weiter unten erörtert werden wird. Damit ist allerdings natürlich nichts für die Erklärung gewonnen, in welcher Weise die Wirkung des Jodides auf das latente Bild eine Beschleunigung der Entwicklung zur Folge haben kann.

Aus den Untersuchungen von Carey Lea[2]) und dem Verfasser[3]) geht hervor, daß das Photojodid gegen oxydative Eingriffe viel weniger beständig ist als das Photobromid, und daß dieses letztere in seiner Widerstandsfähigkeit wieder vom Photochlorid übertroffen wird. Diese Verhältnisse gelten sowohl für die synthetisch hergestellten Photohaloide wie für die durch Lichtwirkung erhaltenen[4]).

---

1) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, Halle 1907, S. 112 u. f.

2) Kolloides Silber und die Photohaloide von Carey Lea, Neuausgabe von Lüppo-Cramer, Dresden 1908, S. 33 und 39.

3) Phot. Korr. 1907, S. 538.

4) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, Halle 1907, S. 69. Mit der relativ wenig festen Adsorption des Silbers durch das Jodsilber im synthetisch hergestellten Photojodid läßt sich wahrscheinlich auch die Tatsache erklären, daß man auf synthetischem Photojodid nicht, wie beim Photobromid, direkt umgekehrte, sondern „normale“ Bilder erhält (Carey Lea, Kolloides Silber und die

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

Nun ist zu beachten, daß das latente Lichtbild zwar im chemischen Sinne einheitlich aus Silber besteht, daß aber durch dessen kolloiddisperse Verteilung im Halogensilber von seiner Oberfläche aus nach dem Korninnern zu andere Verhältnisse eintreten. Die äußerste Oberfläche ist nicht durch Halogensilber „verdünnt" und dieser Teil des latenten Bildes, der bei der Entwicklung in erster Linie in Frage kommt, wird durch Oxydationsmittel leicht zerstört[1]). Der infolge seiner festen Lösung im Halogensilber beständigere Teil des latenten Bildes kann nun aber für die Hervorrufung ebenfalls nutzbar gemacht werden, wenn auf irgendeine geeignete Weise eine Art Lockerung des Halogensilbers erfolgt. Diese Überlegung leitete mich bei den folgenden Versuchen.

Latente Bilder von Sensitometerskalen auf Diapositivplatten wurden in bekannter Weise mit Chromsäuremischung von dem löslichen Teil des latenten Bildes befreit[2]). Nach dem gründlichen Waschen wurde jeweils die eine von zwei Platten $^1/_2$ Minute lang in einer 1%igen Jodkaliumlösung gebadet und nach dem Abwaschen zugleich mit der Kontrollplatte in den physikalischen Entwickler gelegt. Hier trat nun eine außerordentlich überzeugende Wirkung des Jodidvorbades in die Erscheinung. Die vorgebadete Platte zeigte schon nach drei Minuten langer Entwicklung ein kräftig gedecktes Bild der ganzen Skala, während auf der Kontrollplatte noch nach 30 Minuten keine Spur hervorgerufen war!

Ganz analoge Resultate erhielt ich auf synthetisch hergestellten Photochlorid- und Photobromidschichten, die zur Entfernung von löslichem Silber noch vorher einmal mit Chromsäure nachbehandelt worden waren[3]). Die mit Jodkalium behandelten Photohaloidschichten ließen in zwei bis drei Minuten sich zu einer intensiven Schwärzung (physikalisch) entwickeln, während die Kontrollplatten 10 Minuten lang ohne die geringste Einwirkung auf die Silberauslösung blieben.

Die beschriebenen besonders augenfälligen Wirkungen des

Photohaloide, Dresden 1908, S. 43; Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, S. 424), wenn auch bei der Belichtung das Jodsilber leichter solarisiert als das Bromsilber. Vgl. auch S. 208.

1) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 23 u. f., daselbst die weitere Literatur.

2) Wie ich Phot. Industrie 1912, S. 572. beschrieben habe, kann man zweckmäßig die Auswaschung der Chromsäure aus der Gelatine durch ein Bad von Natriumsulfat oder Kaliumnitrat beschleunigen.

3) Das latente Bild, a. a. O.

Jodides auf die von löslichem Silber befreiten Photohaloidschichten lassen nun die beschleunigende Wirkung der Jodsalze auch auf die Entwicklung normaler latenter Bilder einigermaßen verständlich erscheinen. Durch die Überführung des Bromsilbers in Jodsilber sowie auch des Chlorsilbers in Brom- oder Jodsilber wird die besondere feste Lösung des Silbers im Halogensilber in eine weniger feste nach der Reihenfolge AgCl, AgBr, AgI umgewandelt. Vielleicht kann man auch einfach eine physikalische Lockerung des Bromsilberkornes bei seiner Umwandlung in Jodsilber annehmen, wodurch ursprünglich fest eingeschlossene Silberultramikronen bloßgelegt und damit der Entwicklung zugänglich gemacht werden. Es wird also bei der Vorbehandlung des latenten Bildes mit Jodidlösung die wirksame Menge der Substanz des latenten Bildes vergrößert, besonders bei der physikalischen Entwicklung, die sonst eine ausschließliche Kornoberflächenentwicklung ist[1]).

Die mitgeteilte Deutung des Vorganges bei der Entwicklungsbeschleunigung durch Jodid ließ auch das Resultat eines Versuches voraussehen, der meine Überlegung vollauf bestätigte. Es wurden solarisiert belichtete Skalenbilder auf hochempfindlichen Platten ebenfalls mit Jodkaliumlösung behandelt und dann physikalisch entwickelt. Die Hervorrufung setzte rasch ein und lieferte schon in zwei Minuten ein dichtes normales Bild ohne eine Spur von Umkehrung. Dagegen begann die Entwicklung der Kontrollplatte erst nach mehreren Minuten und lieferte in 10 Minuten ein Umkehrungsbild auf allen 25 Feldern der Jones-Skala. Es wird also durch das Jodsalzvorbad die Solarisation aufgehoben, aber offensichtlich in einer ganz anderen Weise als bei der im Endresultat ähnlichen Wiederumkehrung des solarisierten Bildes in das normale durch Oxydationsmittel, wo ja die Entwicklung des wieder normalen Bildes eine viel längere Zeit beansprucht als die des solarisierten[2]).

Die Aufhebung der Solarisation durch das Jodsalzvorbad erklärt sich leicht durch die Annahme, daß nach der Bloßlegung der Silberkeime in den tieferen Schichten des Kornes infolge der Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber hier die Entwicklung einsetzen kann. Dagegen ist unter gewöhnlichen Umständen das solari-

1) Vgl. R. Ed. Liesegang und Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr. Bd. IX, S. 290.

2) Das latente Bild, S. 34, dieses Buch S. 597.

sierte Korn an seiner äußeren Oberfläche von einer silberkeimfreien regenerierten Bromsilberschicht umgeben, die eine Entwicklung verhindert oder wenigstens gegenüber den schwächer belichteten Bildteilen verzögert.

Wie schon eingangs erwähnt wurde, werden die Verhältnisse bei der Jodsalzwirkung auf das latente Bild verwickelter, wenn nicht physikalisch, sondern chemisch entwickelt wird. Gleichzeitig mit der Lockerung des die Keime umhüllenden Bromsilbers infolge seiner Umwandlung in das schwerer lösliche und daher langsamer reduzierbare Jodsilber wird ja die chemische Entwicklung verlangsamt. Dies zeigt sich deutlich allerdings erst bei der Anwendung stärkerer Jodidlösungen oder bei längerer Einwirkungsdauer derselben[1]). Wird das latente Bild zwei bis drei Minuten lang in 10%iger Jodkaliumlösung gebadet, so erfolgt eine so starke Verlangsamung der chemischen Entwicklung gegenüber der Kontrollplatte, daß man den gewöhnlich als „Zerstörung" oder „starke Abschwächung" des latenten Bildes bezeichneten Effekt erhält. Wird dagegen nach gleicher Vorbehandlung physikalisch entwickelt, so zeigt sich nur eine sehr geringe Verminderung der Beschleunigung durch das 10%ige Jodidbad gegenüber der durch die nur 1%ige Lösung.

Die Entwicklungsbeschleunigung durch Jodsalz bei chemischer Hervorrufung kann also nur dann erfolgen, wenn die Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber noch nicht sehr weit gegangen ist, d. h. nur bei geringen Zusätzen direkt zum Entwickler oder bei geringer Konzentration oder Einwirkungsdauer des Vorbades.

Während diese Verhältnisse ohne weiteres durchsichtig sind, liegt eine größere Schwierigkeit in der Lösung der Frage, warum nicht alle chemischen Entwickler durch das mit Jodkalium vorbehandelte latente Bild eine Beschleunigung ihrer Wirkung erfahren.

Nach älteren Angaben der Literatur wie nach den Versuchen des Verfassers erfahren hauptsächlich die sogenannten langsam

1) Eine längere Einwirkungsdauer verdünnterer Lösungen wirkt insofern anders als eine konzentriertere in kürzerer Zeit, als im letzteren Falle rascher die Körner in den oberen Lagen der Schicht weiter verändert werden als in den unteren. Man erhält dann in den oberen Schichten eine viel langsamere Entwicklung als in den tieferen, was bei längerer Hervorrufung sich daran erkennen läßt, daß das Negativ von der Glasseite gesehen dunkler erscheint als von der Schichtseite. Bei längerer Einwirkungsdauer verdünnterer Lösungen gleichen sich diese Unterschiede mehr aus.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

arbeitenden Entwickler durch Jodtinktur oder Jodsalz eine Beschleunigung, nicht aber z. B. der rapide Metol-Entwickler[1]).

Wahrscheinlich ist die Erklärung für diese auffallende Erscheinung in der Richtung der von R. Ed. Liesegang und Lüppo-Cramer[2]) gefundenen Tatsache zu suchen, daß ein schwach wirkender Entwickler nur die äußerste Oberfläche des Bromsilberkornes zu reduzieren vermag, während der Rapidentwickler scheinbar mehr „ins Innere dringen" kann. Die zitierten Untersuchungen befassen sich in dieser Beziehung allerdings mit sehr großen Extremen in der Entwicklerrapidität, doch darf man wohl annehmen, daß auch die immerhin noch ziemlich erheblichen Unterschiede in den praktisch verwendeten Hervorrufungslösungen sich noch in bezug auf die „Kornoberflächen- und Tiefenentwicklung" bemerkbar machen. Ein langsam wirkender Entwickler, wie Hydrochinon oder Pyrogallol, würde nach dieser Vorstellung zunächst relativ mehr sich auf die an der äußersten Oberfläche des Bromsilberkornes liegende silberkeimreiche Schicht beschränken, während der rapide Metol-Entwickler, der viel rascher eine übersättigte Silberlösung bildet, auch sofort die durch mehr Halogensilber „verdünnten" Keime als Kristallisationszentren benutzt. Beim Rapid-Entwickler würde demnach eine Bloßlegung der tiefer liegenden Keime, wie sie durch die Umwandlung ihres „Lösungsmittels" Bromsilber in Jodsilber zu erfolgen scheint, nicht mehr eine solche Wirkung ausüben können wie bei den schwächer wirkenden Entwicklern.

Über eine Verdeckung der entwicklungsbeschleunigenden Wirkung der Keimbloßlegung schrieb Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915, S. 107.

Über Keimbloßlegung nach primärem Fixieren siehe Phot. Korr. 1917, S. 169; dieses Buch, S. 161.

Keimbloßlegung und Lainer-Effekt.

Für die genauere Erkenntnis der Natur des latenten Bildes und seiner mannigfachen Reaktionen ist die von mir im Jahre 1912 gefundene und in vorstehendem beschriebene Reaktion der

1) Eine praktische Bedeutung kommt der Entwicklungsbeschleunigung durch Jodsalze nicht zu, da sich bei längerer (chemischer) Entwicklung der Unterschied gegenüber der Kontrollplatte ausgleicht und die mit Jodid behandelte Platte auch meist etwas flau und schleierig wird.

2) A. a. O.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Keimbloßlegung durch verschiedene Agenzien von großer Bedeutung gewesen. Denn sie zeigte, daß das latente Bild, wenn es auch im rein chemischen Sinne immer nur aus Silber besteht, doch infolge seiner topographischen Verteilung in dem Halogensilber, aus dem es durch die Belichtung entstand, in sehr verschiedenem Grade reaktionsfähig ist.

Anfänglich anscheinend überhaupt nicht beachtet, wurde meine Auffassung speziell der Wirkung löslicher Jodide auf das latente Bild zuerst von F. F. Renwick[1]) auf Grund eigener Untersuchungen als zutreffend erklärt, andererseits aber auch von S. E. Sheppard und G. Meyer[2]) zuerst abgelehnt.

In einer umfassenden Untersuchung: „Topochemistry of Development and Sensitizing Nuclei" haben sich später Sheppard, E. P. Wightmann und A. P. H. Trivelli[3]) erneut mit meiner Keimbloßlegungstheorie befaßt und sich dabei in der Hauptsache meiner Auffassung angeschlossen. Sheppard, Wightman und Trivelli nehmen an, daß die Keimbloßlegungswirkung auf die verschiedenartige Gitterstruktur der Silberhaloide zurückzuführen ist. Bromsilber hat eine einfache kubische Struktur, die leicht eine feste Lösung von Silber ermöglicht, während Jodsilber ein Gitter von sehr viel kompakterer Form bildet, wodurch eine feste Lösung von Silber gehindert ist. Auf diesen Unterschied, gleichzeitig aber auch auf das hohe Absorptionsvermögen des Jodsilbers für Silberionen glauben die genannten Forscher die Wirkung der Jodide zurückführen zu müssen.

An einer andern Stelle[4]), wo Sheppard und Wightman meine Keimbloßlegungshypothese bestätigen, sagen sie weiter: „Diese Resultate stehen in Übereinstimmung mit der Lokalisation der „Empfindlichkeit" in „Flecken" („spots") oder „Zentren" im Korn, wie von Svedberg nachgewiesen und von Toy bestätigt wurde." Sie weisen darauf hin, daß auch jede Anwendung der Quantentheorie auf den photographischen Prozeß das Vorhandensein dieser Zentren berücksichtigen müsse.

1) Brit. Journ. of Phot. 1920, 67, Nr. 3142, S. 451.

2) Journ. Americ. Chem. Soc. 1920, S. 689.

3) Journ. Franklin Instit. Nov. u. Dez. 1923; auch Abr. Scient. Publ. Res. Labor. Eastman Kodak Co.-Vol. VII (1923) S. 118.

4) Abr. Scientif. Publ. Res. Labor, Eastman Kodak Co, Vol. VII (1923) S. 96.

Da die ausgezeichneten Untersuchungen der Forscher des Kodak-Institutes mit einem überwältigenden experimentellen Material ausgestattet sind, so darf man die Keimbloßlegungstheorie im Prinzip nunmehr wohl als endgültig bewiesen ansehen.

Aber Sheppard und seine Mitarbeiter machen bei ihrer Anerkennung der Keimbloßlegungstheorie einen Vorbehalt. Sie sagen nämlich am Schlusse ihrer Arbeit: „Wir betrachten diese Untersuchung als eine Bestätigung der Keimbloßlegungstheorie Lüppo-Cramers, insoweit als relativ konzentrierte Jodidlösungen in Betracht kommen, sind aber der Ansicht, daß bei den sehr verdünnten Lösungen Adsorptionswirkungen eine größere Rolle spielen.“

Diese niederen Konzentrationen sind nun gerade diejenigen, die bei der zuerst von A. Lainer beobachteten Entwicklungsbeschleunigung durch Jodtinktur ausschlaggebend sind und deren Wirkung zur einfacheren Abgrenzung dieses Phänomens von Sheppard, Wightman und Trivelli als Lainer-Effekt bezeichnet wird[1]). Die genannten Forscher nehmen als Ursache des Lainer-Effektes eine Adsorption der reduzierenden Agenzien durch das mit Jodsalz behandelte Bromsilber an, wodurch das Potential an der Oberfläche erhöht werde. Sie halten diese Erklärung besonders deswegen für befriedigender, weil sie dem selektiven Charakter des Lainer-Effektes mehr Rechnung trage, der ausschließlich bei den Entwicklern mit niedrigem Reduktionspotential in die Erscheinung trete. Bezüglich der physikalischen Entwicklung, die nach den Untersuchungen des Verfassers die Entwicklungsbeschleunigung durch Jodsalz ganz besonders wirksam hervortreten läßt, nehmen die amerikanischen Forscher als weitere Hilfshypothese an, daß die bekannte hohe Adsorptionsfähigkeit des Jodsilbers für Silberionen hier ins Spiel trete. Ich will insbesondere diese letztere Annahme durchaus nicht von der Hand weisen, und auch die allgemeinere Hypothese bezüglich der selektiven Adsorption der Entwicklersubstanzen läßt sich mangels genügender Kriterien wohl ebensowenig widerlegen wie beweisen. Ich möchte aber doch nicht versäumen, darauf hinzuweisen, daß die größere Adsorptionsfähigkeit des Jodsilbers für Farbstoffe, die unabhängig von Sheppard und G. Meyer einerseits, von mir andererseits festgestellt wurde

1) Streng genommen ist diese Priorität nicht Lainer, sondern A. von Hübl zuzuschreiben (S. S. 526).

und die von den genannten Forschern für ihre Entwickleradsorptionstheorie des Lainer-Effektes als Beweis herangezogen wurde, gar nicht auf die rein chemische Natur des Jodsilbers zurückzuführen ist. Denn, wie ich erst vor einiger Zeit erneut bewies[1]), adsorbiert „hohlraumfreies“ Jodsilber die Farbstoffe gar nicht stärker als das Bromsilber, sondern nur das nachher in Jodsilber umgewandelte Bromsilber zeigt die auch praktisch in der Traubeschen Diachromie benutzte Eigenschaft, durch und durch Farbstoffe aufzunehmen, eben weil hier nicht mehr der ursprüngliche infolge der Reifung in sich geschlossene Kristall vorliegt, sondern ein „sekundäres schwammartiges Gebilde entstanden ist. ((Siehe auch dieses Buch S. 544). Ob nicht auch die erhöhte Adsorption von Silberionen durch das Jodsilber zum Teil auch auf seine Struktur zurückzuführen wäre, will ich dahingestellt sein lassen.

Ich habe übrigens selber nicht verhehlt[2]), daß der selektive Charakter des Lainer-Effektes eine Schwierigkeit für seine restlose Deutung darstellt, glaube aber doch, daß dies kein genügender Grund ist, die Unterordnung des Lainer-Effektes unter die Keimbloßlegungswirkungen im allgemeinen abzulehnen. Denn die charakteristischen Unterschiede der einzelnen Entwicklersubstanzen in bezug auf den Lainer-Effekt verschwinden, wenn man die Wirkung auf die okkludierten Keime ganz rein hervortreten läßt, indem man das latente Bild zunächst vom löslichen, d. h. nicht okkludierten Silber befreit.

Reichlich belichtete Sensitometerskalen wurden mit sehr stark verdünnter Chromsäuremischung[3]) $1^1/_2$ Minuten lang behandelt und unter den bekannten auch von Sheppard und seinen Mitarbeitern angewandten Vorsichtsmaßregeln gewaschen. Alsdann wurde jeweils die eine von zwei Vergleichsplatten in Jodkaliumlösung 1:10000 2 Minuten lang gebadet und nach kurzem Waschen neben der Kontrollplatte in den üblichen Entwicklern hervorgerufen. Die sonst in ausgesprochener Weise nur in Hydrochinon und Pyrogallol, aber auch in Eisenoxalat auftretende Entwicklungsbeschleunigung durch das Jodidbad trat dann, wenn auch in verschieden stark

1) „Über Beizfarbenprozesse“. Die Photographie (Stäfa-Zürich) 1924, Nr. 1. S. auch dieses Buch S. 544.

2) Kolloid-Zeitschr., Bd. XXX (1922), S. 186.

3) Vorratslösung: 20 g Kaliumbichromat, 40 ccm konz. Schwefelsäure, 1 Liter Wasser. Hier zu verdünnen auf das 50-fache.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ausgeprägtem Maße, in allen Entwicklern der üblichen Zusammensetzung auf, nämlich in Metol, Metol-Hydrochinon, Paramidophenol, Glyzin, Amidol und Brenzkatechin. Ich habe übrigens in einer Arbeit[1]) über das Zyankalium als Keimbloßlegungsmittel die Beobachtung mitgeteilt, daß, ganz wie bei der Entwicklungsbeschleunigung durch Jodkalium, auch bei der durch Zyankalium die Art des Entwicklers eine große Rolle spielt.

Zur weiteren Begründung ihrer Anschauung, daß der Lainer-Effekt nicht als bloße Folge einer Keimbloßlegung aufzufassen sei, führen Sheppard, Wightman und Trivelli die Tatsache an, daß ein latentes Bild nach einer zuerst erfolgenden Behandlung mit Jodkalium durch Chromsäuremischung nur dann zerstört, bezw. angegriffen werde, wenn die Konzentration der Jodkaliumlösung weit über die für den Lainer-Effekt in Frage kommende erhöht werde. Während die Jodsalzkonzentration beim Lainer-Effekt am meisten wirksam sei in den Grenzen von 0,002 bis 0,2 Prozent, erfordere die begünstigende Wirkung eines oxydativen Angriffes auf das latente Bild 0,2 bis 2 Prozent an Jodkalium.

Ich selber hatte seinerzeit die Zerstörung des direkt sichtbaren Bildes, sowie auch der Färbungen auf synthetisch hergestelltem Photobromid und Photochlorid[2]) nur mit relativ hohen Jodsalzkonzentrationen (2 Prozent) (vor der Behandlung mit den Oxydationsmitteln) vorgenommen und kann Sheppard und seinen Mitarbeitern nicht nur bestätigen, daß verdünnte Jodkaliumlösungen hier tatsächlich nicht ausreichen, sondern füge noch einen Versuch an, den man als einen direkten Widerspruch zur Keimbloßlegungstheorie auffassen könnte.

Mittelempfindliche Trockenplatten wurden unter Jones-Skalen sehr reichlich belichtet, dann jeweils eine in Jodkaliumlösung 1:10 000 $1^1/_2$ Minuten lang gebadet, abgewaschen und darauf neben einer nur in Wasser gebadeten Kontrollplatte in sehr verdünnter Chromsäuremischung wie oben angegeben $1^1/_2$ Minuten lang gebadet und nach abermaligem Waschen physikalisch entwickelt[3]).

Während sich auf der nur mit dem Oxydationsmittel behandelten Platte innerhalb 10 Minuten überhaupt keine Bildspur entwickelt, erschien auf der vorher mit Jodkalium behandelten das

1) Camera (Luzern) 1924, II. Jahrg. Nr. 12.

2) Phot. Korr. 1912, S. 355.

3) Saurer Metol-Silberverstärker: 10 Metol, 50 Zitronensäure, 500 Wasser. Zum Gebrauche: 100 ccm und 2 ccm 10 prozentiger Silberlösung.

SLUB Wir führen Wissen.

gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

vollständige Bild der Skala in ziemlich starker Deckung. Die Jodidvorbehandlung hatte also nicht nur nicht die Abschwächung erhöht, sondern im Gegenteil, sie hatte scheinbar das Bild weitgehend vor der Zerstörung geschützt! In demselben Sinne wie das Jodsalzvorbad wirkten auch die Lösungen von Thiosulfat (0,1 Prozent), Rhodankalium (0,1 Prozent) und Zyankalium (0,05 Prozent). Diese Wirkungen sind allerdings bei weitem nicht so intensiv wie bei Jodkalium und es ist eine bedeutende Verlängerung der physikalischen Entwicklung (bis zu 20 und 30 Minuten) erforderlich.

Dieser allerdings von mir durchaus nicht vorhergesehene Effekt der Vorbehandlung mit Jodsalz oder in ihrer Wirkung diesem verwandten Keimbloßlegungsmitteln scheint mir dennoch nicht meine Auffassung zu widerlegen, daß es sich auch bei diesen Konzentrationen an Jodsalz, die für den Lainer-Effekt in Frage kommen, um Keimbloßlegung handelt.

Denn auch die Keimbloßlegung erfolgt sukzessiv, und ebenso wie es sich beim latenten Bilde auf Chlor- und Bromsilber um einen allmählichen Übergang des an der äußersten Kornoberfläche liegenden „freien" Silbers zu den nach innen zu immer widerstandsfähiger werdenden Adsorptionsverbindungen handelt, so auch beim Photojodid. Das Photojodid ist allerdings von jeher durch eine verhältnismäßig geringe Widerstandsfähigkeit gegen oxydative Angriffe aufgefallen. So betont ja schon Carey Lea[1]), daß man bei der synthetischen Darstellung des Photojodides nur sehr stark verdünnte Salpetersäure zur Weglösung des nur beigemengten Silbers anwenden dürfe, auch dürfe die Reaktion nicht zu lange dauern, da sonst reines Jodsilber entstände. Gerade in Rücksicht auf dieses Verhalten des Photojodides hatte ich schon in meiner ersten Arbeit über die Entwicklungsbeschleunigung durch Haloidsalze[2]) mich zunächst so ausgedrückt, daß bei jenen Umwandlungen „eine Art Lockerung" des Halogensilbers stattfände und daß durch Überführung des Bromsilbers in Jodsilber sowie auch des Chlorsilbers in Brom- oder Jodsilber die besonders feste Lösung des Silbers im Halogensilber in eine weniger feste nach der Reihenfolge AgCl, AgBr, AgJ umgewandelt werde.

---

1) Carey Lea und Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide. Dresden 1908, S. 40.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912, S. 265; dieses Buch, S. 531.

Wird also wie in dem beschriebenen Versuche ein latentes Bild auf Bromsilber mit sehr verdünnter Jodkaliumlösung behandelt, so ist durchaus nicht gesagt, daß sich hier gleich das Silber frei von jeder Adsorptionswirkung vorfinden und ebenso leicht zerstörbar sein müsse wie das ganz freie Silber an der äußersten Kornoberfläche. Es wird sich auch hier zunächst „Photojodid" bilden, das aber immerhin sehr wohl einen größeren Effekt bei der Auslösung der Silberreduktion haben kann als das ursprüngliche latente Bild auf Bromsilber.

Auch folgender Versuch scheint mir zur Aufklärung des Lainer-Efektes von Bedeutung. Die oben angegebene Behandlung: erst mit JK, dann mit CrO_3 wurde auch in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt. Während die zuerst mit Chromsäure, dann mit Jodkalium behandelte Platte (bei physikalischer Entwicklung) schon in 2 Minuten 4 Skalenreihen des Jones-Testers zum Vorschein brachte, war nach dieser Zeit auf der umgekehrt behandelten Schicht überhaupt noch nichts zu sehen. Nach 5 Minuten zeigte die erste Platte die ganze Skala bis 25 Grad ziemlich stark gedeckt, die andere nur schwache 13 Grad.

In diesem Falle kann der Lainer-Effekt weder mit der Adsorption der Entwicklersubstanz noch mit der erhöhten Ag-Ionen-Konzentration durch das Jodsilber in Verbindung gebracht werden, weil diese Momente ja bei beiden Platten gleich waren. Die größere Aktivität der Keime bei der Reihenfolge CrO_3—JK kann hier wohl nur darauf zurückgeführt werden, daß die Adsorption des Silbers im Jodsilber weniger fest ist als im Bromsilber, was sich bei diesem Vergleiche ja auch darin äußerte, daß bei der Reihenfolge JK—CrO_3 immerhin eine starke Zerstörung der Bildsubstanz gegenüber der Kontrollplatte festzustellen war.

Alles in allem glaube ich trotz der immerhin noch bestehenden Unklarheiten, daß auch der Lainer-Effekt nur ein Vorstadium desselben Phänomens ist, das auch Sheppard, Wightman und Trivelli als Keimbloßlegungswirkung anerkannt haben.

Die Anfärbbarkeit der Silberhaloide als Maßstab ihres inneren Dispersitätsgrades.

In den modernen Verfahren der Farbenphotographie spielen besonders die Beizfarbenverfahren eine große Rolle. Diese gehen von belichteten und entwickelten Positiven auf Bromsilbergelatine aus, die man durch chemische Agenzien in andere Verbin-

dungen überführt, und zwar in solche, die stark als „Beize“ wirken, d. h. Farbstoffe in verhältnismäßig großer Menge aufnehmen.

Es sind hier in erster Linie die beiden von A. Traube ausgearbeiteten Verfahren der „Diachromie“ und der „Uvachromie“ zu nennen, die in mannigfaltiger Weise von andern Autoren modifiziert wurden.

Wie J. M. Eder[1]) hervorhebt, ist das Prinzip der Färbung von photographischen Silberbildern mit organischen Farbstoffen, bei denen das umgewandelte Silberbild wie eine Beize die Farbe bindet, schon ziemlich alt, denn Carey Lea bleichte schon 1865 das entwickelte Silberbild einer nassen Kollodiumplatte mit Quecksilberchlorid und konnte das so bekanntlich entstehende Gemenge von Chlorsilber und Quecksilberchlorür mit Murexid intensiv rot färben. Nach Eders Untersuchungen wurde das Prinzip derartiger Beizfarbenmethoden zuerst von Georges Richard 1896 klar erkannt und in folgender Weise beschrieben:

„Die Substitution einer organischen Farbe für reduziertes metallisches Silber kann geschehen:

1. durch chemische Umwandlung des Silberniederschlages in ein Salz, das fähig ist, die Farbe, welche man wünscht, zu binden oder niederzuschlagen; die Farbe wird wie mit einer Beize („Mordant“) an den früher schwarzen Stellen festgehalten, entsprechend der Tiefe dieser Schwärzung;

2. durch Umwandlung des Silberbildes in ein Salz, welches auf Teerderivate reagiert und organische Farben erzeugt.“

Der erste wirklich brauchbare photographische Beizfarbenprozeß in diesem Sinne war die von Traube 1906 erfundene „Diachromie“. Traube ging so vor, daß er Silberbilder mittelst Jod-Jodkaliumlösung in Jodsilber überführte und dieses mit basischen Farbstoffen anfärbte. Der Farbstoff wurde dann mit Tannin „fixiert“ und das Jodsilber darauf durch bekannte Lösungsmittel entfernt. Die Diachromie soll den Nachteil gehabt haben, daß die Farbstoffe nach dem Ausfixieren des Jodsilbers trotz der Tanninbeize stark „bluteten“, so daß verschwommene Bilder entstanden.

---

1) Eders Jahrb. 1915—1920. S. 170. Eine ausführliche Schilderung der Beizfarbenprozesse und ihrer physikalisch-chemischen Grundlagen findet sich in der vor kurzem erschienenen 4. Aufl. des 4. Bandes 2. Teil dieses Handbuches: „Das Pigmentverfahren“ usw. Halle 1926, S. 412 u. f.

Traube verließ daher dieses Verfahren und begründete 1916 die nach ihm benannte „Uvachromie" (uva lateinisch = Traube), die als „beizende" Substanz das Kupferferrozyanid benutzt, indem das Silberbild mit der bekannten Kupfertonungsmischung behandelt und dann gefärbt wird. Traube brachte, wie Eder sagt, das Verfahren zu hoher Vollkommenheit und arbeitete es theoretisch wie praktisch derart gründlich aus, daß er alle seine Vorgänger überholte, prächtige Dreifarbendiapositive von unerhörter Detailtreue nach Naturaufnahmen mit Sicherheit herzustellen lehrte und diese Methode allgemein zugänglich machte. Nach den englischen Patentschriften benutzt er eine Mischung von Kupfervitriol, rotem Blutlaugensalz und Kaliumzitrat zum Tonen und wiederum basische Farbstoffe zum Einfärben.

Schon vor Traube hatte übrigens R. Namias (1909) die leichte Anfärbbarkeit der kupfergetonten Bilder erkannt; er arbeitete wohl aber unter weniger günstigen Bedingungen, da er die Methode anscheinend verließ und weitere Untersuchungen über bleigetonte Bilder anstellte. Crabtree studierte ebenfalls sehr eingehend die Kupferferrozyanidmethode und erwähnt auch, daß das Ferrozyansilber eine kräftige Beize für Farbstoffe abgibt. Er gab auch genauere Vorschriften für das Verfahren. Auch Rhodankupfer (Christensen) und mancherlei andere Verbindungen sind in der Folge für den gleichen Zweck vorgeschlagen worden (Eder a. a. O.). Doch scheint sich die Ferrozyankupfermethode bis jetzt als die vorteilhafteste behauptet zu haben.

Von Nichtchemikern, aber auch von manchen Chemikern, wird nun vielfach angenommen, daß die rein chemische Natur derartiger „Beizen" ausschlaggebend für ihre Wirkung gegenüber Farbstoffen sei und es ist daher nicht nur theoretisch interessant, sondern kann auch vielleicht manchen Erfinder vor falschen neuen Wegen warnen oder auch möglicherweise zu besseren anspornen, wenn einmal diskutiert wird, worauf denn eigentlich die Wirkung der verschiedenen oben angegebenen „Beizkörper" beruht.

Ein besonders lehrreiches Beispiel in dieser Beziehung bieten die drei Silberhaloide. In der Reihenfolge der Silbersalze, Chlorsilber, Brom- und Jodsilber, bestand bis vor kurzem insofern ein bemerkenswerter Antagonismus, als einerseits die Fähigkeit zur optischen Sensibilisierung beim Chlorsilber größer ist als beim Bromsilber, während beim Jodsilber überhaupt keine Farbenemp-

findlichkeit im praktischen Sinne erzielt werden kann[1]), andererseits aber die Fähigkeit zur direkt sichtbaren Anfärbung beim Jodsilber am größten zu sein schien, worauf dann Bromsilber und erst zuletzt das Chlorsilber folgte.

A. Traube gründete seine Diachromie[2]) nun darauf, daß das Jodsilber in seiner Anfärbbarkeit den andern Silberhaloiden ganz außerordentlich überlegen schien. Er ging bei seinen Vergleichen über die Anfärbbarkeit der Silbersalze von entwickelten Halogensilberschichten aus, die er nach bekannten Methoden erneut in die betr. Haloide überführte. Man könnte dies als einen Beweis dafür ansehen, daß es tatsächlich nur darauf ankommt, ob Chlor-, Brom- oder Jodsilber vorliegt. Der Verfasser zeigte indessen in einer Untersuchung: „Die Anfärbung als Oberflächenreagens"[3]), daß es bei der Beizwirkung trotz Traubes Ergebnissen nicht oder doch viel weniger auf die rein chemische Natur der Silberhaloidsalze ankommt, als darauf, in welcher physikalischen Form die Silbersalze vorliegen.

Es ist ohne weiteres klar, daß ein in sich abgeschlossener, d. h. sozusagen hohlraumfreier Körper nur an seiner äußeren Oberfläche von Farbstoffen angefärbt werden kann. Die Anfärbung ist daher allerdings auch von der Größe des Halogensilberkornes, soweit man dieses mikroskopisch erkennen kann, abhängig, und aus diesem Grunde ist auch die mehr oder weniger starke optische Sensibilisierung des Bromsilbers von der Korngröße abhängig, d. h. je feiner das Korn ist, desto stärker wird die optische Sensibilisierung. Diese zur Sensibilisierung erforderliche Anfärbung ist aber ganz minimal gegenüber demjenigen Anfärbungsgrad, der nötig ist, um eine durchgreifende Anfärbung im Sinne der Diachromie zu erzielen. Es läßt sich nun in der Tat auch zeigen, daß die Unterschiede in der Anfärbbarkeit der drei Silberhaloidsalze fast vollständig verschwinden und die sichtbare Färbung bei allen dreien ganz minimal wird, wenn man dafür Sorge trägt, Präparate zu verwenden, die aller Wahrscheinlichkeit nach mehr oder weniger hohlraumfrei sind. Dies ist bei Chlor- und auch Bromsilber meistens

1) Über starke optische Sensibilisierungen des Jodsilbers unter andern Verhältnissen vgl. Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte (Safraninverfahren) II. Aufl. Leipzig 1922, S. 133 u. f. Dieses Buch, S. 576.

2) A. Traube, Ein neues Dreifarbenkopierverfahren, Atelier des Photographen 1907, Heft 2 und 3.

3) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. II. Aufl. Dresden 1921, S. 75.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

ohne weiteres der Fall, weil diese Salze noch verhältnismäßig leicht löslich sind und aus diesem Grunde bei der Reifung der Emulsionen zu in sich kompakten Kriställchen ohne Hohlräume verwachsen. Anders dagegen beim Jodsilber, das im Zusammenhange mit seiner Schwerlöslichkeit sehr schwer reift und dessen Korn daher unter den für Bromsilber üblichen Reifungsbedingungen nicht kompakt wird, sondern im allgemeinen allerdings amikroskopische Hohlräume enthalten wird.

Ich habe nun nach einem früher von mir mitgeteilten Verfahren[1]) hergestellte Jodsilbergelatineplatten erneut auf ihre Fähigkeit zur Anfärbung im Vergleiche mit Chlor- und Bromsilberplatten verschiedener Art geprüft und gefunden, daß solche offenbar ganz kompaktes Jodsilber enthaltende Schichten in keiner Weise stärker, sondern sogar schwächer anfärbbar sind als manche Bromsilberschichten. Man geht bei diesen Versuchen am einfachsten so vor, daß man die betr. Platten etwa in einer Lösung von Phenosafranin, Methylenblau oder andern geeigneten basischen Farbstoffen mehr oder weniger lange badet und darauf so lange in fließendem Wasser wäscht, bis keine Abnahme der Färbung mehr erfolgt. Die Unterschiede in dem Anfärbungsgrad der drei Silberhaloide, selbst bei verhältnismäßig ziemlich großen Unterschieden in der äußerlich erkennbaren Korngröße, sind dann so gering, wenn überhaupt vorhanden, daß man sicherlich nicht mehr behaupten kann, das Jodsilber sei leichter anfärbbar als die andern Silberhaloide.

Ganz anders aber gestalten sich die Verhältnisse, wenn man eine Bromsilberplatte mit Jodkaliumlösung in Jodsilber überführt! Man badet die Platte zwei Minuten lang in einer 1%igen Jodkaliumlösung, wäscht und legt sie sodann neben einer Bromsilberschicht, sowie einer Jodsilberplatte der oben angegebenen Art in die Farbstofflösung. Schon nach kurzer Zeit sieht man den ungeheuren Unterschied: nur die mit Jodkalium nachbehandelte Bromsilberplatte nimmt bald eine intensive Färbung an, bei den beiden andern handelt es sich, wie besonders überzeugend die spätere gründliche Auswaschung zeigt, in der Hauptsache nur um eine Anfärbung der Gelatine, die durch reines Wasser oder rascher durch Zusatz von etwas Essigsäure zum Waschwasser oder auch durch Alkoholbäder beseitigt werden kann. Die

1) Phot. Korr. 1913, S. 562.

Anfärbung der mit Jodsalz nachbehandelten Bromsilberplatte ist sehr „echt“ und läßt sich auch durch längstes Waschen und selbst mit stärkeren chemischen Angriffsmitteln nicht beseitigen. Betrachtet man eine solche Platte unter dem Mikroskop, so sieht man deutlich, daß das ganze Jodsilberkriställchen gleichmäßig auch im Innern gefärbt ist, während man die schwache Färbung sowohl der Originalbromsilberplatte, wie auch der primär hergestellten Jodsilberschicht überhaupt nicht erkennen kann.

Es geht aus diesen Versuchen hervor, daß die Beizwirkung nicht einfach davon abhängt, ob Brom- oder Jodsilber (rein chemisch betrachtet) vorliegt, sondern, daß die innere Struktur dafür entscheidend ist, ob die Farblösung das ganze Korn auch im Innern und nicht nur an der Kornoberfläche anfärben kann. Mit der Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber wird aber die ursprüngliche Kristallstruktur zerstört und es entsteht ein schwammartiges Gebilde, daß die färbende Lösung aufsaugen kann. F. F. Renwick[1]) hat eine derartige Zerreißung der Kristallstruktur des Bromsilbers infolge einer Behandlung mit Jodsalzlösung auch mikrophotographisch dargestellt.

Bei allen „Beizkörpern“, die man neuerdings im Verfolge des von Traube eingeschlagenen Weges auf dem Umwege über das Silberbild hergestellt hat, ist offenbar die innere Struktur und nicht etwa die mikroskopisch sichtbare äußere Abgrenzung der Teilchen für die praktische Brauchbarkeit entscheidend. Diese Strukturen sind aber im höchsten Grade von der Schwerlöslichkeit des betr. Körpers abhängig und so werden sich durchweg am meisten solche Körper für die Beizverfahren eignen, die eben infolge ihrer Schwerlöslichkeit weniger leicht zu kompakten kristallinischen Gebilden zusammentreten. In dieser Beziehung ist das Ferrozyankupfer besonders günstig, denn dieses ist ein Körper, der, namentlich innerhalb eines Schutzkolloides wie Gelatine, eine außerordentlich große Neigung hat, Gebilde von großer Oberflächenentwicklung zu liefern (Zellen und Niederschlagsmembranen von M. Traube, s. S. 97).

Nach A. Traube[2]) scheint die besondere Eignung des Kupferferrozyanides als Beizkörper mit dessen mehr oder weniger komplexen Zustande bzw. seiner Dispersität zusammenzuhängen, wo-

1) Brit. Journ. of Photogr. 1920, Vol. LXVII, Nr. 3143, S. 464.
2) Phot. Korr. Festnummer 1922, S. 79.

bei auch noch mehr oder weniger große Mengen von überschüssigem Ferrizyankalium eine Rolle spielen. Neuerdings hat auch E. R. Bullock[1]) hierüber ausführliche Studien veröffentlicht. Jedenfalls liegen die Verhältnisse hier nicht so klar wie bei den Silberhaloiden und selbst bei diesen ist noch manche Eigenheit nicht ohne weiteres verständlich.

Die beschriebenen Versuche über die besonders starke Anfärbbarkeit des durch JK nachträglich in AgJ umgewandelten AgBr lehren überzeugend, daß bei dieser chemischen Umwandlung eine Strukturänderung und damit eine enorme Vergrößerung des inneren Dispersitätsgrades stattfindet. Dieses Moment ist es aber auch, das bei der Keimbloßlegung durch Jodid in erster Linie für die beschleunigte Entwicklung maßgebend ist.

Der Einfluß der Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber auf die Anfärbung gestaltet sich besonders anschaulich, wenn man nicht die ganzen Platten mit der Jodidlösung behandelt, sondern Jodkaliumlösung 1:1000 als Tropfen auf die Schicht setzt und etwa 5 Minuten lang wirken läßt. (Kontrolle mit reinen Wassertropfen.) Man nimmt dann, um scharfe Konturen zu erhalten, den Hauptteil der Flüssigkeitsmenge durch Abtupfen mit Filtrierpapier weg und legt alsdann die Platten einige Minuten lang in die Farbstofflösung, worauf man gründlich wäscht. Kristallviolett, Malachitgrün, Phenosafranin, aber auch saure Farbstoffe wie Naphtalingrün, Säurerhodamin, Erythrosin und Fuchsin geben dann intensiv gefärbte Flecken auf der nach genügend langem Waschen fast ungefärbten Bromsilberschicht. Auch bei der Behandlung von Chlorsilbergelatineplatten mit Bromkaliumlösung (1%) erhält man die starke Anfärbung der in Bromsilber umgewandelten Schichtstellen. Besonders hervorzuheben ist, daß selbst die hochdispersen „kornlosen“ Schichten von Brom- und Chlorsilber noch die stark erhöhte Anfärbbarkeit zeigen, wenn man sie in ihrem Korngefüge durch die Umwandlung in das Silberhaloid vom höheren Molekulargewicht zersplittert. Auch die bereits jodsilberhaltigen gewöhnlichen Trockenplatten werden durch die nachherige Behandlung mit Jodkalium in ihrer Anfärbbarkeit noch in ähnlichem Grade erhöht wie reine Bromsilberschichten, wie ja auch ihre physikalische Entwickelbarkeit dadurch gefördert wird. Das bei der Emulsionsbildung im Bromsilber eingeschlossene Jodsilber stört also, wenigstens in diesem Sinne die Struktur nicht so stark wie die spätere Umwandlung.

Es ist auch interessant, daß die Waschechtheit des mit Jodkalium behandelten und dann angefärbten Bromsilbers ungleich viel größer ist als selbst die mit denselben (sauren) Farbstoffen angefärbte, vorher mit Alaun behandelte Gelatine. Auch diese Vergleiche lassen sich am besten als Tropfenversuche anstellen. Die mit 1proz. Alaunlösung behandelte und dann einige Zeit gewaschene Platte färbt sich an den alaunhaltigen Stellen zwar anfänglich rascher als die Jodsilberpunkte,

1) Transact. Faraday Soc. Vol. XIX (Communic. 178. Res. Lab. Eastman Kodak Co.) S. auch die nach der Niederschrift dieses Kapitels erschienene Arbeit von Sedlaczek: „Farbstoffchemie u. Photochemie“ Phot. Industrie 1925, Nr. 35 u. 36.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

aber bei längerem Waschen geht die Farbe der Alaungelatine vollkommen verloren, während die des Jodsilbers beständig bleibt.

Die Beschleunigung der Entwicklungskeim-Bildung im Bromsilber durch Jodid.

Die oben mitgeteilten Beobachtungen über die Wirkung löslicher Jodide auf das latente Bild und den chemischen Schleier legten die Vermutung nahe, daß vielleicht auch bei einer geeigneten Behandlung der unbelichteten Bromsilberschichten mit Jodsalz interessante Erscheinungen zutage treten könnten.

Früher nahm man meistens an, daß durch die Behandlung einer fertigen Bromsilberemulsion mit Jodsalz stets eine Empfindlichkeitsverringerung einträte und auch eintreten müsse, da man im allgemeinen der Ansicht huldigt, daß Jodsilbergelatine unter allen Umständen weniger empfindlich ist als Bromsilbergelatine. J. M. Eder[1]) schreibt hierüber folgendes:

„Fügt man zu einer Silberoxydammoniak-Emulsion (aus reinen Bromsalzen) nach beendigter Emulsifikation etwas Jodkalium, digeriert und läßt erstarren, so ist das Resultat ein schlechtes, da die Bilder kraftlos werden. — Eine in $^1/_2$%iger Jodkaliumlösung gebadete hochempfindliche Jodbromplatte (mit $^1/_{50}$ Jodsilber) büßte an Empfindlichkeit ein. — Eine fertige, gewaschene, stark schleierig arbeitende Brom-Emulsion wurde kurze Zeit mit Jodkalium erwärmt und nochmals gewaschen. Der Schleier verschwand größtenteils, die Emulsion war aber weniger empfindlich.“

Auch der Verfasser machte bei seinen Untersuchungen zur Photochemie des Jodsilbers[2]) die Beobachtung, daß fertige Bromsilberemulsionen bei der Überführung des Bromsilbers in Jodsilber durch Behandlung mit Jodkalium beträchtlich an Lichtempfindlichkeit einbüßen. Da bei diesen meinen Versuchen auch physikalisch entwickelt wurde, so entfällt hier der Einwand, daß vielleicht nur die erschwerte Reduktion des Jodsilbers durch den Entwickler eine geringe Lichtempfindlichkeit vorgetäuscht haben könnte.

In der Tat zeigten auch wieder spätere Versuche, daß die Empfindlichkeit von Trockenplatten des Handels auch bei physikalischer

---

1) J. M. Eder, Handbuch der Photographie. Bd. III, 5. Auflage. Halle 1903, S. 121.

2) Eders Jahrbuch 1903, S. 40. Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie 1903, Bd. I, S. 11.

Entwicklung ausnahmslos enorm verringert wird, wenn man die Schichten eine Minute lang in 1%iger oder gar 10%iger Jodkaliumlösung badet und dann wieder wäscht.

Ein durchaus anderes und sehr überraschendes Resultat erhält man indessen, wenn man in einer stark verdünnten Lösung badet. Noch in der Verdünnung 1 : 1 000 000 wirkt das Jodkalium bei einer Einwirkungsdauer von nur einer Minute stark empfindlichkeitssteigernd, wenn physikalisch entwickelt wird. Für die ersten orientierenden Versuche nach dieser Richtung wurde eine Jodkaliumlösung 1 : 10 000 benutzt, in der die Platten eine Minute lang gebadet wurden, worauf eine Waschung und Trocknung erfolgte. Sowohl jodsilberfreie Diapositivplatten wie mehrere hochempfindliche Marken des Handels, die von Haus aus immer bis zu einigen Prozenten Jodsilber enthalten, zeigen dann eine ganz enorme Steigerung ihrer Lichtempfindlichkeit oder zunächst vorsichtiger ausgedrückt ihrer Fähigkeit zur physikalischen Entwicklung. Bei gleicher Exposition und gleich langer Hervorrufungsdauer im zitronensauren Metol-Silberverstärker zeigte die mit Jodsalz behandelte Platte durchschnittlich schon das ganze Bild der Chapman Jones-Skala in ziemlich kräftiger Deckung, während auf der Kontrollplatte nur die ersten ein bis zwei Skalenreihen schwach sichtbar erschienen waren. Bei der in Anwendung gebrachten relativ kurzen Entwicklungsdauer ($2^1/_2$ Minuten) tritt auch auf den gereiften Schichten noch kein störender Schleier auf. Entwickelt man nach natürlich entsprechend kürzerer Exposition chemisch in Metol-Soda, so geben die keimfreien Diapositivplatten noch völlig klare Bilder nach der Behandlung mit der Jodkaliumlösung und ebenfalls eine noch erhebliche Steigerung der „Empfindlichkeit". Auch bei den gereiften Schichten ist eine Steigerung der Anfangsgeschwindigkeit der Hervorrufung und oft auch eine geringe Erhöhung der Empfindlichkeit in bezug auf den Schwellenwert zu konstatieren, doch macht sich bei der erforderlichen längeren Entwicklung ein Schleier bereits störend bemerkbar[1]). Bei Anwendung langsamerer Entwickler wie von Hydrochinon bei Zusatz großer Bromkaliummengen tritt der Empfindlichkeitsunterschied zugunsten der mit Jodid behandelten Platte

1) Eine Entwicklungsbeschleunigung und Schleierbildung durch stark verdünnte JK.-Lösung beobachtete auch schon V. Schumann bei seinen Arbeiten über ultraviolettempfindliche Platten. (Sitzgsber. k. Akad. Wiss. 102, Abt. IIa, S. 1014 (1893). Er kannte offenbar den „Lainer-Effekt" noch nicht.

wieder stärker und ohne die erwähnten Nachteile hervor. Man erkennt hier bereits, daß die Differenz in der „Empfindlichkeit" um so stärker auftritt, je mehr sich die Entwicklung der typischen „Kornoberflächenentwicklung"[1]) nähert.

Nach der Behandlung der Platten mit der so sehr verdünnten Jodidlösung ist von einer Farbenveränderung der Schicht und einer verlangsamten Fixiergeschwindigkeit noch nichts zu bemerken; die Umwandlung der Körner in Jodsilber ist also jedenfalls noch nicht sehr weit gegangen. Auch bei der Behandlung der Platten mit 0,1%iger Jodkaliumlösung ist noch eine starke Empfindlichkeitssteigerung zu konstatieren, während, wie bereits erwähnt, die Reaktion nach einer Einwirkung 1%iger Lösungen ins Gegenteil umschlägt. Für die Erkenntnis des Vorganges war es nun wichtig, die Quantität des Jodsalzes, die für eine Erhöhung der Lichtempfindlichkeit günstig ist, zu kennen. Es wurde deshalb dazu übergegangen, das Jodsalz einer flüssigen Bromsilbergelatineemulsion vor dem Gießen hinzuzufügen[2]). Unter der Annahme, daß das Jodsalz, soweit seine Menge ausreichte, das Bromsilber annähernd quantitativ in Jodsilber umwandelt, konnte man sich dann ein Bild davon machen, bis zu welchem Betrage das Bromsilberkorn in Jodsilber umgewandelt ist. Bei den Versuchen mit relativ geringen Jodsalzmengen wurde die Emulsion ohne weitere Waschung getrocknet und dann erst die fertigen Platten gewaschen. Nur bei sehr gesteigerter Jodsalzmenge erwies es sich als ratsamer, die Emulsion nach dem Jodsalzzusatz zuerst zu waschen und dann zu gießen.

Der Kürze halber wird im folgenden eine Emulsion, die z. B. mit 10% Jodkalium bezogen auf das zur ursprünglichen Bromsilberemulsion verwendete Silbernitrat versetzt war, als eine Emulsion mit 10% Jodsilber bezeichnet werden, was ungefähr richtig ist. (Molekulargewichte: $AgNO_3 = 170$; $JK = 166$.)

Empfindlichkeitserhöhungen von 4 bis 5° der Jones-Skala zeigten (physikalische Entwicklung) bereits Emulsionen, und zwar sowohl Diapositiv- wie hochempfindliche Schichten, die 0,1% Jod-

1) Vgl. Phot. Korr. 1913, S. 17, und die dort angeführte weitere Literatur.

2) Bei Badeversuchen tritt auch dadurch eine Unregelmäßigkeit ein, daß ähnlich wie die Lösung bei den gewöhnlichen Entwicklungsvorgängen (Lüppo-Cramer, Photographische Industrie 1911, S. 1453; Photographische Korrespondenz 1912, S. 383) die verwendete Jodsalzmenge schon an der Schichtoberfläche verbraucht sein kann, ehe noch die tieferen Kornpartien beeinflußt sind.

silber enthielten. Die höhere „Empfindlichkeit“ äußert sich mehr noch als in den schwächsten Bildstellen in der sehr viel stärkeren Deckung der teilweise in Jodsilber übergeführten Emulsionen. Bei chemischer Entwicklung in Metolsoda zeigten Diapositivemulsionen ebenfalls eine Erhöhung der Empfindlichkeit um einige Sensitometernummern und eine beträchtliche Vermehrung der Kraft. Eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit zeigten auch gereifte Emulsionen nach gleicher Jodidbehandlung, doch tritt hier, ehe die Platten noch die genügende Deckung erreicht haben, ein störender Schleier auf. Bei Verwendung von Hydrochinon-Pottasche ist die Beschleunigung, vor allem der Anfangswirkung, auf den mit Jodkalium behandelten Platten wieder erheblich größer als unter gleichen Verhältnissen mit Metol. Eine etwa praktisch verwertbare Empfindlichkeitssteigerung der schon von vornherein bis zum praktischen Maximum gereiften Emulsionen ist aber nicht zu konstatieren, da in allen Fällen die „Schleierkeimbloßlegung“ die Zunahme an „Empfindlichkeit“ illusorisch macht. Hervorzuheben ist noch besonders, daß die physikalische Entwicklung auch schon bei dieser verhältnismäßig wenig weitgehenden Umwandlung des Bromsilberkornes in Jodsilber den Empfindlichkeitsunterschied stets bedeutend stärker hervortreten läßt als die chemische.

Wird nun das Bromsilber weiter in Jodsilber umgewandelt, so treten zunächst weitere Steigerungen der „Lichtempfindlichkeit“ bei physikalischer Hervorrufung auf; so bei 1 % AgJ. Man beobachtet schon in diesem Stadium der Umwandlung, daß der Vorsprung, den die mit Jodsalz behandelten Emulsionen bei steigenden Jodierung zeigen, bei chemischer Entwicklung mehr zurücktritt, nicht nur insofern als die Schleierkeim-Bloßlegung sich immer mehr störend bemerkbar macht, sondern auch, als abgesehen von dem Schleier die Empfindlichkeit in bezug auf den Schwellenwert nicht mehr erheblich höher erscheint.

Wegen der störenden Begleiterscheinung der Schleierbildung bei den gereiften Emulsionen wurden die weiteren Versuche fast ausschließlich mit praktisch reduktionskeimfreien reinen Bromsilberdiapositivplatten fortgesetzt. Emulsionen mit 10 % AgJ erwiesen sich schon deutlich, aber nicht beträchtlich weniger empfindlich als die mit 1 % AgJ (physikalische Entwicklung), was die Deckkraft anlangt; der Schwellenwert differierte noch kaum. Schichten mit 20 % AgJ waren bereits viel weniger empfindlich als die mit 10 % und solche mit 60 % AgJ noch weniger als die

mit 20 %. Immerhin zeigten auch die Platten mit 60 % AgJ eine noch mindestens zehnfach höhere „Empfindlichkeit“ als die jodfreie Kontrollplatte. Dies gilt alles nur für die physikalische Entwicklung. Bei chemischer Entwicklung tritt mit den höheren Prozentgehalten an Jodsilber die schwerere Reduzierbarkeit bereits stark in Erscheinung. Bei 10 % und selbst bei 20 % AgJ ist, besonders im Anfange der chemischen Entwicklung, immer noch eine deutliche Beschleunigung zu beobachten und der Schwellenwert ist auch der gleiche. Indessen wird in Metol-Soda, besonders aber auch in dem weniger rapiden Eisenoxalat, eine erheblich geringere Deckung erzielt. Selbst bei 60 % AgJ kann von einer geringeren Empfindlichkeit in bezug auf den Schwellenwert noch nichts festgestellt werden, doch nimmt die Deckkraft immer mehr ab. Nicht ohne Interesse ist auch der spezielle Vergleich der „Empfindlichkeit“ zwischen den Platten mit 60 % AgJ und den mit den niedrigeren Jodsilbermengen. Die mit 60 % ist zwar noch erheblich empfindlicher als die mit 0,1 %, dagegen bedeutend weniger empfindlich als die mit 1 %. Das Maximum der Empfindlichkeitssteigerung bei physikalischer Entwicklung liegt also zwischen 1 und 10 % Jodsilber und innerhalb dieses großen Intervalls ist kein erheblicher Unterschied zu konstatieren.

Um den „Empfindlichkeits“-Unterschied des erreichbaren Maximums gegenüber der jodsilberfreien Kontrollplatte wenigstens einigermaßen zu kennzeichnen, mögen folgende Angaben dienen. Bei gleicher Belichtung unter J o n e s - Skalen mit Auerlicht zeigte die jodfreie Kontrollplatte 10° in völlig ungenügender Deckung, die mit 1 % AgJ 17° in sehr kräftiger Gesamtdeckung. Bei relativ gesteigerter Belichtung der jodfreien Platte lassen sich annähernd zahlenmäßige Angaben eher machen. Nach mehreren Versuchen zeigte sich, daß der Schwellenwert bei 15fach längerer Belichtung der reinen Bromsilberschicht gegenüber der mit 1 % AgJ, also dem Maximum der wirksamen Jodsilbermenge, fast gleich war, doch hatte die jodhaltige Platte trotzdem immer noch eine mindestens dreifach stärkere Gesamtdeckung, auch in den schwächer belichteten Bildteilen. Man erkennt wieder bei diesen Versuchen, wo es sich um wesentlich verschiedenartigere Hervorrufungsprozesse handelt als bei der gewöhnlichen Entwicklungsart unserer handelsüblichen Platten, auf die die Sensitometrie zugeschnitten ist, daß s i n n g e m ä ß e „Empfindlichkeits“-Angaben durch eine einzige Zahl unmöglich sind.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Mit der weitgehenden Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber unter den vorliegenden Bedingungen geht ein Farbenumschlag der rein weißen Bromsilberdiapositivemulsion in eine grünlichgelbe Nuance Hand in Hand. Man wird also vielleicht die Erhöhung der „Lichtempfindlichkeit“ auf eine veränderte spektrale Absorption des Bromsilbers zurückführen wollen, die sich auch in den weniger weitgehenden Umwandlungsstadien geltend machen könnte. Gegen eine ausschlaggebende Bedeutung dieses Faktors bei den vorliegenden Phänomenen spricht aber die Tatsache, daß eine Beschleunigung der Entwicklung und auch eine Erhöhung dessen, was wir als „Empfindlichkeit“ bezeichnen, in durchaus ähnlichem Maße zu konstatieren ist, wenn man eine partielle Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber nach der Belichtung vornimmt. Auch die Überlegenheit der physikalischen oder allgemein der Kornoberflächenentwicklung gegenüber der chemischen oder Korntiefenentwicklung bei den mitgeteilten Reaktionen findet sich ja bei den in meinen Arbeiten über die Keimbloßlegung der Silberultramikronen im belichteten Bromsilber durch Jodid beschriebenen Fällen in allen Einzelheiten wieder, so daß die im Prinzip natürlich nicht von der Hand zu weisende Erhöhung oder Veränderung der Lichtabsorption des Bromsilbers durch den Jodsilbergehalt zur Erklärung der beschriebenen Erscheinungen sicherlich nicht ausreicht.

Es scheint mir vielmehr, daß meine Vermutung, die mich zur vorliegenden Untersuchung anregte, durch die Tatsachen bestätigt wird. Ebenso nämlich, wie nach der Belichtung eine Beschleunigung der Entwicklung dadurch erfolgt, daß die im belichteten Bromsilber oder auch im synthetisch gewonnenen Photohaloid fest eingeschlossenen und damit besonders der physikalischen Entwicklung schwer zugänglichen Silberultramikronen durch die Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber bloßgelegt werden, so wird auch bei der Belichtung des als Pseudomorphose auf dem Bromsilber entstandenen Jodsilbers, allerdings nur im Anfange des photochemischen Prozesses, gleich mehr wirksames Keimmaterial gebildet. Denn alle Erfahrungen sprechen dafür, daß in erster Linie nur das „freie“, nicht das „adsorbierte“ oder fest gelöste Silber für die Entwicklung ausschlaggebend ist[1]) und daß anderseits die Fähigkeit zur Adsorption oder festen Lösung des Silbers vom Chlorsilber über Bromsilber zum Jodsilber erheblich abnimmt[2]).

1) Lüppo-Cramer, Das latente Bild. Halle 1911, S. 29.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1912, S. 265.

In dieser Richtung ist es nun von großem Interesse, daß bei der beschriebenen Beschleunigung der Entwicklungskeimbildung durch die Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber nicht nur mehr wirksames Keimmaterial, sondern offenbar auch absolut genommen mehr Silber gebildet wird. Belichtet man nämlich die jodsilberhaltigen Schichten neben den jodfreien Kontrollplatten genügend lange unter geeichten Skalen, so ist die direkt sichtbare Schwärzung auf den jodsilberhaltigen Platten auffallend viel größer und auch nach dem primären Fixieren ist der Silberrückstand beträchtlich stärker. Die mehr rote Farbe des fixierten Bildes gegenüber der gelben auf der Kontrollplatte spricht mit Wahrscheinlichkeit dafür, daß eher die Teilchengröße als die Teilchenzahl zugenommen haben wird. In den Anfangsstadien der Belichtung kann man die weiter fortgeschrittene photochemische Reaktion auf den jodhaltigen Schichten durch die Entwicklung nach dem primären Fixieren nachweisen. Diese Zunahme der wirklichen Silberbildung gilt für alle von mir oben zur Untersuchung herangezogenen Prozentgehalte des Bromsilbers an Jodsilber.

Die mitgeteilten Befunde über den Einfluß einer sukzessiven Umwandlung des Bromsilberkornes in Jodsilber auf die photochemische Bildung aktiver Keime für die physikalische Entwicklung, die sogenannte Lichtempfindlichkeit, zeigen also, daß bei zirka 1 % Jodsilber ein Maximum zu finden ist, das sich bis zu zirka 10 % fast unverändert hält und daß von da ab, soweit die Versuche reichen, bis zu 60 % Jodsilbergehalt, eine Abnahme eintritt, die aber immerhin noch eine ganz beträchtliche Steigerung der ursprünglichen Empfindlichkeit darstellt. Diese Zu- und Wiederabnahme deutet darauf hin, daß sich hier zwei Vorgänge übereinanderlagern. Die Erscheinung verliert das zunächst Paradoxe, wenn man sich vergegenwärtigt, daß auch in anderer Beziehung bekannt ist, daß Jodsilber höher empfindlich ist als ein vergleichbares Bromsilber, daß aber anderseits das sogenannte Jodbromsilber beide Komponenten in der Empfindlichkeit übertrifft. Sowohl aus der Daguerreotypie, wie aus der Zeit der Jodbromsilberkollodiumplatten ist diese Tatsache bekannt [1]). Ich zeigte später [2]), daß auch bei geeigneter Versuchsanordnung innerhalb der

1) Eders Handbuch. 2. Auflage. 2. Teil, S. 220 u. f. sowie S. 116 u. f.

2) Eders Jahrbuch 1905, S. 64.

Gelatine als Schutzkolloid ein ganz analoges Verhältnis in der Empfindlichkeit von AgBr : AgJ : „AgJBr" festzustellen ist[1]).

Die zu Eingang angeführten Ergebnisse von Eder und dem Verfasser, daß bei vollständiger Überführung des Bromsilbers in Jodsilber eine beträchtliche Empfindlichkeits-Verringerung eintritt, spricht durchaus nicht gegen meine schon vor zwanzig Jahren als naheliegend begründete Vermutung[2]), daß Jodsilber unter vergleichbaren Umständen „eigentlich" „lichtempfindlicher" sein müsse als Bromsilber. Denn bei vollständiger Überführung des Bromsilbers in Jodsilber mit einer Jodsalzlösung im Überschuß bleibt stets überschüssiges lösliches Jodsalz zurück, das von dem Jodsilber hartnäckig adsorbiert gehalten wird[3]). Diese früher übersehene Störung durch eine Adsorptionserscheinung hat in der Photographie vielfach eine ähnliche falsche Vorstellung erweckt wie in der analytischen Chemie, wo man nach den Untersuchungen von Köthner und Aeuer[4]) früher stets für das Atomgewicht des Jodes eine viel zu niedrige Zahl fand, weil man bei der Bestimmung des Jodes als Jodsilber die Adsorption vernachlässigt hatte.

Nun haben aber Spuren von überschüssigem Jodkalium auf die Lichtempfindlichkeit des Jodsilbers einen so großen nachteiligen Einfluß, daß die alten Forscher wie H. W. Vogel[5]) das bei Jodsalzüberschuß ausgefällte Jodsilber geradezu als lichtunempfindlich bezeichnen.

Schnauss unterschied aus diesem Grunde sogar zwischen zwei ganz verschiedenen Jodsilber-„Arten", dem „+ AgJ" und dem „— AgJ". Carey Lea[6]) stellte dann allerdings fest, daß das bei

1) Auch durch eine kornoberflächliche Behandlung von Jodsilbergelatine der S. 713 beschriebenen Herstellungsart mit verdünntem Bromwasser (5 ccm gesättigtes Bromwasser, 5 g KBr, 500 Wasser, 5 Min. lang, dann gründlich waschen) erhält man eine Empfindlichkeitssteigerung gegenüber der nur mit Wasser behandelten Kontrollplatte um das Mehrfache.

2) Eders Jahrbuch 1903, S. 40. Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie 1903, Bd. I, S. 11.

3) A. Lottermoser und A. Rothe. Alfred Rothe, Über die Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch Jodsilber. Inaugural-Dissertation, Leipzig 1908.

4) Zitiert nach Lottermoser, Journal für praktische Chemie. Neue Folge. 1906. Bd. LXXIII, S. 376.

5) Siehe besonders in den Arbeiten von Reissig über das latente Bild. auf Jodsilber. Phot. Korr. 1866 und 1867, z. B. 1866, S. 89; auch „Photographische Mitteilungen" 1865, S. 19.

6) Phot. Korr. 1866, S. 91.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Überschuß von JK ausgefällte Jodsilber zwar sehr wenig empfindlich, aber doch nicht etwa ganz unempfindlich sei. Wir haben hier bereits die Andeutung der „Bromkörper“ und „Silberkörper“ im Sinne von Fajans und Frankenburger.

Es stehen also die gewonnenen neuen Ergebnisse, daß das Jodsilber ceteris paribus lichtempfindlicher ist als das Bromsilber, keineswegs im Widerspruch mit älteren Befunden.

Ob nun die Überlegenheit der Mischkristalle von Brom- und Jodsilber über die reinen Komponenten auf die nachweisliche Veränderung in der Lichtabsorption[1]) zurückzuführen ist oder ob auch hier noch ziemlich unbekannte Momente in dem Verhalten fester Lösungen des Silbers in der festen Lösung Bromsilber-Jodsilber mitspielen, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Immerhin lassen sich die komplizierten Verhältnisse bei der sukzessiven Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber, die anfängliche Zunahme und dann Wiederabnahme in der Empfindlichkeit verstehen, wenn man die Existenz der Doppelverbindung von Brom- und Jodsilber[2]) berücksichtigt und annimmt, daß in den ersten Stadien der Umwandlung an der in Betracht kommenden Kornoberfläche noch ein Gemisch von AgBr und AgJ vorwaltet, nach und nach aber reines Jodsilber entsteht.

Es ist lange bekannt, daß lösliche Jodide das Bromsilber durchaus nicht immer unter allen Umständen quantitativ in Jodsilber überführen. Eder[3]) schreibt hierüber folgendes:

„Ein Versuch zeigte dem Verfasser, daß Jodkalium das fertig gebildete Bromsilber bei Gegenwart von überschüssigem Bromkalium nur langsam in Jodsilber überführt; daß nach halbstündigem Kochen nicht unbedeutende Mengen Jodkalium vorhanden waren und diese den Reifungsprozeß verzögern.“ In einer Fußnote hierzu erwähnt Eder, daß man in derartigen Emulsionen das Jodkalium nachweisen könne, wenn man sie mit Alkohol fällt. Das Jodsalz geht dann in den Alkohol über und kann nach dem Verdunsten desselben leicht nachgewiesen werden.

Auch aus der analytischen Chemie ist es bekannt, daß die Fällung von Jodsilber nicht immer quantitativ neben der von Brom-

1) Lüppo-Cramer, Eders Jahrbuch 1905 a. a. O.
2) Eders Handbuch. Bd. III. 5. Auflage. Halle 1903, S. 119.
3) A. a. O., S. 121.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

und Chlorsilber erfolgt[1]). Wilhelm Ostwald[2]) schreibt diesbezüglich:

„Fällt man ein Gemenge verschiedener löslicher Halogenverbindungen mit Silbernitrat, so enthält der Niederschlag hauptsächlich das Halogen von höherem Verbindungsgewicht. Doch erfolgt auf diese Weise keine vollständige Abscheidung des letzteren, sondern in der Flüssigkeit bleiben die Halogenionen etwa im Verhältnis der Löslichkeitsprodukte ihrer Silberverbindungen nach. Ist daher in einer Lösung, wie z. B. im Meerwasser, eine kleine Menge Brom neben sehr viel Chlor enthalten, so ist die Abscheidung des ersteren mit Silbernitrat äußerst unvollständig. Man muß in solchen Fällen durch passende Mittel, z. B. durch Ausziehen der zur Trockne gebrachten Salze mit Alkohol, das Verhältnis des Broms zum Chlor in der zu fällenden Flüssigkeit nach Möglichkeit steigern. Die Verhältnisse werden weiter dadurch verwickelt, daß die Halogensilberverbindungen isomorphe Gemenge bilden."

Bezüglich des Gleichgewichtes zwischen AgBr und AgJ hat A. Thiel[3]) in seiner Arbeit: „Umkehrbare Elektroden zweiter Art mit gemischten Depolarisatoren" gezeigt, daß AgJ bis zu ungefähr 30 % in AgBr fest löslich ist, dagegen umgekehrt AgBr in AgJ nur bis etwa zu 50 %[4]). Es seien hier auch einige Angaben von

---

1) R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse. 6. Auflage. Bd. I. Braunschweig 1875, S. 663.

2) Wilhelm Ostwald, Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie. 5. Auflage. Dresden und Leipzig 1910, S. 169.

3) Zeitschrift für anorganische Chemie 1900, Bd. XXIV, S. 32.

4) Vgl. auch die grundlegenden Arbeiten von G. Tammann über die Umwandlungskurve von AgJ und AgBr Z. anorgan. Chem. Band 91, (1915) S. 270.

Über die Brom-Jodsilber-Mischkristallbildung schreibt neuerdings Sheppard[5]):

„Soweit es sich um Mischungen von AgBr und AgJ handelt (oder um gemischte Kristalle des Typus (Br, J) Ag bei geringeren Konzentrationen von AgJ, weniger als 10 Mol. Proz. AgJ) waren nach Wilseys röntenspektroskopischen Untersuchungen die Kristalle von derselben einfachen kubischen Form wie die des AgBr, doch wiesen sie einen etwas vergrößerten Gitterzwischenraum auf. Nur wenn 40 bis 60 % AgJ zugegen waren, erschien die charakteristische Diffraktion des letzteren mit einem etwas verringerten Gitterzwischenraum als dem von reinen Jodsilber, entsprechend dem Einfluß einer geringeren Menge von AgBr auf das AgJ-Gitter. Innerhalb der geringen Mengen, in denen AgJ in Jodbromsilberemulsionen enthalten ist (unterhalb 5 %) scheint die Voraussetzung für den Übergang des kubischen Gitters des AgBr in den hexagonalen Typus des AgJ nicht gegeben zu sein."

5) Phot. Ind. 1926, S. 280.

Thiel über die Farben der Mischungen von Brom- und Jodsilber angeführt:

„Während das reine Bromsilber hellgelb und das reine Jodsilber nur wenig dunkler gefärbt ist, zeigten die Mischungen einen viel dunkleren Farbenton, etwa zitronen- bis eigelb. Es war jedoch kein direkter Zusammenhang zwischen Farbe und Zusammensetzung zu erkennen; vielmehr waren die Farbentöne bei verschiedenen Mischungen oft gleich, bei gleichen verschieden usw.“

Aus der Praxis des Trockenplattenfabrikanten sind derartige nicht immer übersehbare Farbenverschiedenheiten wohl bekannt. Je nach seinem kolloidchemischen Bau kann Bromsilber rein weiß bis intensiv gelb sein. Auch das Jodsilber ist nicht immer gelb, sondern häufig grünlichweiß[1]), und die Jodbromsilberemulsionen lassen durchaus nicht immer einen Rückschluß auf ihren Jodsilbergehalt aus der Intensität ihrer Gelbfärbung zu. Es ist in diesem Zusammenhange auch darauf hinzuweisen, daß auch polymorphe Modifikationen bei den verschiedenen Färbungen der Silberhaloide, insbesondere des Jodsilbers, in den photographischen Emulsionen eine Rolle spielen können. In ähnlicher Weise konnte ich in einer Arbeit[2]): „Die Reifung des Quecksilberjodids durch das Licht“, zeigen, daß der Übergang des gelben Quecksilberjodids in das rote, sowohl durch Wärme, wie durch Licht als eine Reifung im photographischen Sinne aufzufassen ist. Daß das hellgelblichweiße AgJ beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiß wird, war schon Talbot[3]) bekannt[4]). Über ähnliche Fälle berichtete auch der Verfasser[5]).

Eine Bestätigung dafür, daß die Gegenwart von löslichen Bromsalzen einen großen Einfluß auf die Umwandlung des Bromsilbers durch Jodkalium hat, läßt sich auch aus folgenden Ver-

1) Siehe z. B. Lüppo-Cramer, Eders Jahrbuch 1903, S. 46. Lüppo-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie. Halle 1902. S. 42.

2) Kolloid-Zeitschrift 1913, Bd. XIII. S. 151; Photographische Rundschau und Mitteilungen 1913, S. 268. Dieses Buch S. 71.

3) Poggendorfs Annalen der Physik und Chemie 1839, Bd. XLVI, S. 326.

4) Das Jodsilber ist bekanntlich dimorph und geht bei höherer Temperatur aus dem hexagonalen in das reguläre System über, wobei eine Farbenveränderung in ein viel lebhafteres Gelb vor sich geht. (H. Scholl, Archiv. wiss. Phot. I. S. 242.) Vgl. auch H. H. Schmidt, Z. wiss. Phot. Bd. 23 (1925) S. 201; ferner A. P. H. Trivelli, Recueil de Trav. Chim. d. Pays- Bas XLII (4) T. III. 714.

5) Eders Jahrbuch 1904, S. 14; Phot. Korr. 1907, S. 131 u. f.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

suchen entnehmen: Bromsilberdiapositivplatten wurden eine Minute lang gebadet a) in einer Lösung von Jodkalium 1:2000; b) in der gleichen Lösung, der auf je 100 cm³ 1 g Bromkalium zugefügt war. Nach dem Waschen und Trocknen wurden die Platten neben der Kontrollplatte unter Jones-Skalen belichtet und physikalisch entwickelt. Es zeigte sich dann, daß die Gegenwart von Bromsalz die schon durch das Jodidbad allein bewirkte Empfindlichkeitserhöhung nochmals um mindestens das Dreifache gesteigert hatte. Bromkaliumlösung allein erwies sich unter den beschriebenen Umständen als wirkungslos.

Bei chemischer Entwicklung waren die Unterschiede wieder verhältnismäßig gering; wenn auch der Zusatz von Bromid zur Jodidlösung den Schwellenwert noch um ein bis zwei Photometernummern erhöht hatte, so war die Deckung doch noch etwas geringer als auf der ursprünglichen Platte.

Wurde der Jodidlösung Ammoniak zugefügt [auf je 100 cm³ der Lösung a) 5 cm³ NH_3 (0.91)] und gleichzeitig eine Kontrollplatte in Ammoniaklösung gebadet, so zeigten die gewaschenen und getrockneten Platten, daß zwar Ammoniak allein die Empfindlichkeit der ursprünglichen Platte etwas erhöht hatte, daß aber die Wirkung von Jodkalium $+ NH_3$ hinter der des Jodids allein beträchtlich zurückblieb. (Physikalische Entwicklung.)

Die Wirkung des Bromids in der Jodidlösung auf die Umwandlung des Bromsilbers läßt sich natürlich wieder nur so erklären, daß sich an der Kornoberfläche mehr von der Doppelverbindung „Jodbromsilber" bildet. Daß aber diese Mischung die Empfindlichkeit weiter treiben kann als durch Jodsalzlösung allein überhaupt erreichbare Maximum, ist nur unter der Berücksichtigung der topographischen Verhältnisse des einzelnen Kornes zu verstehen. Denn wenn es nur auf die rein chemische Zusammensetzung des ganzen Kornes ankäme, so müßte das Maximum der möglichen Empfindlichkeit auch durch Umwandlung des Bromsilbers durch Jodsalz allein erreicht werden können. Es müßte nur eine entsprechend weniger konzentrierte Jodsalzlösung erforderlich sein, um das Optimum der Zusammensetzung des „Jodbromsilbers" für die Empfindlichkeit zu erreichen. Da dies nicht der Fall ist, wie auch noch spezielle Versuche weiter bestätigten, muß man annehmen, daß durch die Behandlung des Bromsilbers mit Jodid in Gegenwart von Bromid zwar im chemischen Sinne ein weniger jodreiches Produkt entsteht, daß aber die Schichtdicke des gebildeten

„Jodbromsilbers“ an der Kornoberfläche, die für die physikalische Entwicklung noch in Frage kommt, größer wird als bei einer weniger weitgehenden Umwandlung durch Jodsalz allein.

Für die Kenntnis der Wirkung des Jodids in den hochempfindlichen Bromsilbergelatineemulsionen ist die Tatsache, daß das bei der Reifung ja gleichzeitig stets vorhandene überschüssige Bromsalz sowohl, wie auch das Ammoniak von großem Einflusse auf die Bildung des Jodsilbers sind, natürlich von Bedeutung. Denn sie zeigt, daß die Wirkung des Jodsalzes bei der Emulsifikation auch in hohem Maße von der Konzentration jener beiden Agenzien abhängen wird, daß man also nicht etwa imstande ist, ein allgemein gültiges Optimum des Jodsilbergehaltes anzugeben. Denn dieses Optimum wird nicht allein durch die Jodsilber m e n g e bestimmt sein, sondern vor allem auch von ihrer Verteilung innerhalb des Kornes abhängen. Da aber während der kornvergrößernden Reifung stets verschiedene Bedingungen für die Bildung des „Jodbromsilbers“ in topographischer Beziehung gegeben sind, so bieten sich hier außerordentlich verschiedene, natürlich theoretisch ganz unübersehbare Verhältnisse. Würde bei der gemeinsamen Ausfällung des Bromsilbers neben einigen wenigen Prozenten Jodsilber sich nicht die Doppelverbindung der beiden Silberhaloide bilden, sondern zuerst das ganze Jodsilber ausfallen, so könnte dieses natürlich unmöglich von der großen Wirkung sein, wie sie aus der Praxis des Emulsionsmachens bekannt ist. Denn die wenigen Prozente an Jodsilber würden, wenn sie als individuelle Körner in der Schicht verteilt wären, sich bei der Entwicklung offenbar überhaupt gar nicht bemerkbar machen, ebensowenig wie die bloße Zumischung von einigen Prozenten reiner Jodsilbergelatine zu einer Bromsilberemulsion von irgendeinem wahrnehmbaren Einfluß auf die Hervorrufung ist. S. dagegen S. 60.

Es ist also außer Zweifel, daß die in den hochempfindlichen Platten des Handels vorhandenen Jodsilbermengen größtenteils als feste Lösung im Bromsilber wenigstens annähernd gleichmäßig verteilt sind. Daß hier infolge des verschiedenen Dispersitätsgrades der einzelnen Körner und allerhand anderer Komplikationen des Reifungsprozesses auch nur von einer d u r c h s c h n i t t l i c h e n Gleichmäßigkeit die Rede sein kann, ist selbstverständlich.

Fragen wir uns nun weiter, welche Rolle das Jodsilber in den Emulsionen des Handels spielen mag, so wird natürlich zunächst der R e i f u n g s p r o z e ß in hohem Maße von der Gegenwart des Jodsalzes beeinflußt. Das Kornwachstum wird infolge der Wir-

kung des Jodids auf die für die Ostwald-Reifung erforderliche Löslichkeit des Bromsilbers verzögert[1]), andererseits auch die Reduktion durch die Gelatine verlangsamt. Einen zweiten Faktor wird man vielleicht in der Veränderung der spektralen Lichtabsorption suchen müssen. Ein viel bedeutenderes und weniger hypothetisches Moment erblicke ich jedoch auf Grund meiner vorstehenden Untersuchung in der Beschleunigung der Entwicklungskeimbildung durch das im Bromsilber fest gelöste Jodsilber. Der Befund, daß eine weitere Zufügung von Jodsalz zu einer ad optimum fertig gereiften Bromsilberemulsion von zweifelhaftem praktischen Wert ist, beweist nichts gegen eine für den Endeffekt günstige Wirkung der empirisch ausprobierten jeweils besten Jodsilbermenge bei der Emulgierung. Denn für die Wirkung des Jodsilberzusatzes ist bei der praktisch ausschließlich in Betracht kommenden chemischen Entwicklung wieder die Verteilung innerhalb des Kornes maßgebend und hierfür bieten sich während der Emulgierung natürlich ganz andere Bedingungen als bei einer nachträglichen Zufügung. Außerdem enthält jede hochempfindliche Emulsion schon das praktisch zulässige Maximum an Reduktionskeimen, die für die Empfindlichkeit die größte Bedeutung haben[2]). Wenn dieses Maximum durch die Keimbloßlegung überschritten wird, entsteht eben der Schleier, der eine weitere Empfindlichkeitssteigerung unwirksam macht[3]).

---

1) Vgl. Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 719. In einer späteren Abhandlung des Verfassers (Phot. Korr. 1917, S. 86) wurden eingehendere Untersuchungen über die Wirkung des Jodsilbers im Bromsilber bei der Kornvergrößerung durch Ammoniak mitgeteilt, aus denen die stark verzögernde Wirkung des Jodsilbers auf den Umkristallisationsprozeß des Bromsilbers hervorgeht. Hierbei wurde auch beobachtet, daß kornoberflächlich in Jodsilber übergeführtes Bromsilber erst bei einer weiteren Reifung die bekannte gelbe Farbe der Jodbromsilberplatten annimmt. Es werden an dieser Stelle auch Angaben über den Einfluß des Jodsilbergehaltes auf die optische Sensibilisierung des Bromsilbers mit Farbstoffen gemacht.

2) Lüppo-Cramer, Photogr. Mitteilungen 1909. S. 328.

3) Bezüglich der Resultate bei physikalischer Entwicklung ist zu beachten, daß diese eine viel größere Menge von Belichtungskeimmaterial voraussetzt, dem gegenüber die geringen latenten Reduktionsspuren in der Emulsion viel weniger in Betracht kommen als bei chemischer Entwicklung. Das Lichtbild entwickelt sich hier daher erheblich rascher als der Schleier, wenn auch, absolut genommen, die Wirkung des Jodsalzes auf die Schleierbildung bei physikalischer Entwicklung größer ist, wie oben gezeigt wurde.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die schwerere Reduzierbarkeit des Jodsilbers gegenüber der des Bromsilbers, die bei den Badeversuchen wie auch beim Zusatz von Jodsalz zu den fertigen Emulsionen schon bei verhältnismäßig geringer Menge störend empfunden wurde, fällt bei gleichem Prozentgehalt an Jodsilber einer Emulsion, in der von vornherein das Jodsilber mit erzeugt wurde, viel weniger ins Gewicht, weil hier das Jodsilber innerhalb des ganzen Kornes verteilt und nicht hauptsächlich an der Kornoberfläche angesammelt ist, wie im ersteren Falle. Immerhin ist es bekannt, daß gegen eine allzugroße Reduktionsgeschwindigkeit der am stärksten belichteten Bildteile, d. h. für die Weichheit der Gradation einer Bromsilberemulsion, ceteris paribus auch ein bestimmter Jodsilbergehalt ein vortreffliches Mittel ist.

Über die Bedeutung der Ionendeformation bei der Mischkristallbildung vgl. den Originalbeitrag von Sheppard und Trivelli Kap. XVII, wo auch weitere Literatur über diese Frage beigebracht wird.

Nach Abschluß des Buches erschien noch eine Abhandlung von E. Huse und C. E. Meulendyke über die spektrale Empfindlichkeit von Jodsilber und Jodbromsilber[1]), die hier nur mehr registriert werden kann.

Zu der neuerdings viel diskutierten Bedeutung der Farbenübergänge bei Mischkristallen möchte ich noch verweisen auf die Mischkristalle von Quecksilberjodid mit Kupferjodür und Silberjodid[2]). Geeignete Mischungen von Jodsilber mit Quecksilberjodid sind in kaltem Zustande zitronengelb, gehen aber schon bei 40° in orangerot über, ein Übergang, den man beliebig oft wiederholen kann, auch dann, wenn es sich um ausgewaschene und getrocknete Emulsionen handelt. Die entsprechende Doppelverbindung mit Kupferjodür, die bei normaler Temperatur hellrot ist und beim Erwärmen dunkelbraun wird, ist bekanntlich schon empfohlen worden, um als Wärmeanzeiger für das Warmlaufen von Maschinen zu dienen.

Die reversible Umwandlung der Quecksilber-Silberjodidgelatine vollzieht sich auch in ganz besonders hübscher Weise bei der Einwirkung des scherenden Druckes. Schreibt man unter kräftigem Druck mit einem rundgeschmolzenen Glasstabe auf diesen Platten, so geht die gelbe Farbe sofort in rot über, um aber sogleich nach Aufhören des Druckes die ursprüngliche Farbe wieder anzunehmen.

Die Umwandlung der reinen Quecksilberjodidgelatine in ihrer gelben Form durch Druck in die rote ist dagegen nicht reversibel (S. S. 79, Fußnote 1).

1) Phot. Ind. 1926, S. 681.

2) Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. 1904, S. 12.

ZWÖLFTES KAPITEL.

CHLOR-, BROM- UND JODSILBER.

Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, daß bei der partiellen Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber enorme Empfindlichkeitserhöhungen eintreten. Als Ergänzung hierzu wurden analoge Untersuchungen auch auf das Chlorsilber ausgedehnt.

Es wurden mit sehr feinkörniger Chlorsilbergelatine überzogene Platten zunächst in Bromkaliumlösungen steigender Konzentration jeweils eine Minute lang gebadet, nach dem Waschen und Trocknen neben Kontrollplatten unter Jones-Skalen mit Tageslicht belichtet und physikalisch entwickelt. Die Konzentrationen der Bäder waren 0,1 %, 1 % und 10 %. Es zeigte sich, daß mit zunehmender Konzentration die Empfindlichkeit gesteigert wurde. Damit war das Maximum der Empfindlichkeit erreicht, denn es hatte keinen weiteren Einfluß mehr auf die Empfindlichkeit, wenn das 10%ige Bad 5 oder auch 10 Minuten lang wirkte. Es tritt hier also auch nicht die bei der Behandlung von Bromsilber mit Jodkalium beobachtete Wiederabnahme der Empfindlichkeit bei weiterer Behandlung mit dem Haloidsalz ein.

Vergleiche mit variierender Belichtung zeigten, daß die Empfindlichkeit in bezug auf den Schwellenwert durch die völlige Umwandlung des Chlorsilbers auf rund das 24fache gestiegen war. An Deckung in den stärker belichteten Skalenreihen ist aber die Chlorsilberplatte überlegen, wenn man die beiden Schichten in dem Verhältnis 1:24 belichtet. Mit diesem Befunde im Einklang steht die direkte photochemische Veränderung der Schichten bei längerer Belichtung; die mehr oder weniger vollständig in Bromsilber übergeführten Chlorsilberplatten zeigen zwar eine erheblich längere Belichtungsskala, doch ist die Schwärzung in den stärker belichteten Bildteilen beträchtlich größer auf der reinen Chlorsilberplatte. Auch nach dem primären Fixieren zeigt sich dieser Unterschied. Man vergleiche hierzu auch meine Untersuchungen über den Auskopierprozeß und das Verhalten des Bromsilbers in demselben[1]).

1) Lüppo-Cramer, Photographische Probleme, Halle 1907, S. 54 u. f.

Wurden die Chlorsilberplatten in Jodkaliumlösung 1:10 000 eine Minute lang gebadet, gewaschen und getrocknet, so ergab sich eine ganz enorme Steigerung der Empfindlichkeit. Nach variierenden Belichtungsversuchen ließ sich diese Steigerung auf mindestens das 150fache beziffern. Auch hier zeigte sich wieder bei direkter Schwärzung, sowie nach primärem Fixieren die erhöhte Empfindlichkeit nur in bezug auf die schwächer belichteten Bildteile der in Jodsilber übergeführten Platte, während die Schwärzung der stärker belichteten Teile beim reinen Chlorsilber größer war.

Erwähnt sei noch, daß mit der 1 Minute langen Einwirkung des Jodidbades 1:10 000 noch nicht das Maximum erreicht war. Überschreitet man die bloße Umwandlung des Chlorsilbers in Jodsilber durch Einwirkung stärkerer Lösung (10% JK), so tritt wieder die im vorigen Kapitel bei der analogen Einwirkung auf Bromsilber bereits beschriebene und begründete Erscheinung auf: es zeigt sich infolge des adsorbiert bleibenden Jodsalzes eine enorme Empfindlichkeits-Verringerung gegenüber dem ursprünglichen Chlorsilber. Badet man hingegen die durch Baden in 10%iger JK-Lösung so unempfindlich gewordene Jodsilberschicht in saurer Silbersalzlösung (je 0,5% $AgNO_3$ und Zitronensäure 1 Minute lang) und trocknet, ohne zu waschen, so erweist sich die Jodsilberplatte der ebenso imprägnierten Chlorsilberplatte bedeutend an Empfindlichkeit überlegen.

Es wurde schon oben S. 528 festgestellt, daß nach der Belichtung die Behandlung des latenten Bildes auf Chlorsilber mit Bromsalz einen ähnlichen, wenn auch schwächeren Effekt hat als die des Lichteindruckes auf Bromsilber mit Jodsalz[1]). Auch auf belichtetes Chlorsilber hat, wie zu erwarten war, das Jodsalz diesen enormen Einfluß. Eine Keimbloßlegung nach der Belichtung wirkt auch dann noch stark, wenn das Chlorsilber durch Baden in JK-Lösung 1:10 000 die angegebene Empfindlichkeits-Steigerung auf das 150fache bereits erfahren hatte. Ist dagegen das Halogensilber vollständig in das andere Haloid vom höheren Verbindungsgewicht übergeführt, so kann eine Keimbloßlegung nach

1) Ein Zusatz von Bromkalium zum Entwickler der Chlorsilberplatten hat unter allen Umständen (sowohl in Eisenzitrat wie in Hydrochinonpottasche und bei jeder Quantität des Bromsalzes) eine starke Verlangsamung der Hervorrufung zur Folge, während die keimbloßlegende Wirkung des Jodsalzes ja erst vom Verfasser auf Grund der schon lange bekannten Tatsache entdeckt wurde, daß Jodide im Entwickler beschleunigend wirken.

der Belichtung nicht mehr eintreten. So erwies sich eine 10%ige KBr-Lösung nach der Belichtung ohne irgendeine Einwirkung auf das mit 10%iger KBr-Lösung schon vorher ganz in Bromsilber umgewandelte Chlorsilber. Die Verlängerung der Skala der direkt sichtbaren Schwärzungen der mit Jod- oder Bromsalz vor der Belichtung behandelten Chlorsilberschichten beweist ja übrigens, daß die eingetretene Umwandlung in das Haloid von höherem Molekulargewicht sich nicht ausschließlich bei der Entwicklung, sondern teilweise schon bei der Belichtung äußert.

Zur Ergänzung wurden auch Versuche mit stark gereifter, aber noch völlig reduktionskeimfreier Chlorsilbergelatine früher beschriebener Art[1]) angestellt. Die Wirkung einer partiellen Umwandlung in Jodsilber durch Baden der Platten in einer Jodkaliumlösung 1:10000 hatte eine ganz analoge Wirkung wie bei den ungereiften Schichten[2]). Es ist vielleicht nicht unnötig, dies zu erwähnen, weil man bei der Behandlung des sehr hochdispersen Chlorsilbers mit den Haloidsalzlösungen an eine intermediäre Ostwald-Reifung denken könnte, wie diese unter ähnlichen Umständen auch schon einmal von mir beobachtet worden war[3]). Übrigens ließ sich auch bei den zuerst ausschließlich verwendeten ungereiften Chlorsilberschichten kein Anzeichen entdecken, das auf eine Reifung während der kurzen Einwirkungsdauer der stark verdünnten Jodkaliumlösung hätte schließen lassen.

Es möge an dieser Stelle noch über eine Versuchsserie berichtet werden, die man vielleicht mit als Entkräftung der Auffassung gelten lassen wird, daß die Überlegenheit in der Lichtempfindlichkeit der mit Jodkaliumlösung, sowie mit Jodid bei gleichzeitiger Gegenwart von Bromidlösung behandelten Bromsilberplatten über die ursprünglichen Schichten auf eine Veränderung

1) Eders Jahrbuch 1905, S. 59.

2) Es zeigte sich auch bei diesen Versuchen die bereits mehrfach von mir erwähnte Erscheinung, daß mit zunehmender Korngröße die physikalische Entwicklung außerordentlich viel langsamer verläuft und eine viel geringere Deckung liefert. Da bei den hochdispersen Emulsionen die Kornzahl viel größer ist als bei den grobkörnigen Schichten, so ist ja die die Silberreduktion auslösende Gesamtoberfläche der Körner bei den feinkörnigen Schichten größer. Auch wenn man durch primäre Fixierung die Keime bloßlegt, zeigt sich der große Unterschied zwischen dem feinkörnigen und dem grobkörnigen Chlorsilber. Bei den feinkörnigen Schichten schied sich das Silber zuerst in gelber Farbe ab, während bei den grobkörnigen Platten sogleich blaugraue Nuancen auftraten.

3) Eders Jahrbuch 1905, S. 60.

in der spektralen Absorption zurückgeführt werden könne. Es wurde nämlich das Verhalten jener Schichten gegenüber den Röntgenstrahlen untersucht und gefunden, daß der Empfindlichkeitsunterschied sich unter diesen Umständen in derselben Größenordnung bewegte wie gegenüber der Lichtwirkung[1]). (Diapositivplatten eine Minute lang gebadet in Jodkaliumlösung 1: 10 000, sowie in Jodkaliumlösung gleicher Konzentration, der auf je 100 cm^3 noch 1 g KBr zugefügt war.) Gegenüber den Röntgenstrahlen spielen die optisch erkennbaren Unterschiede in der Lichtabsorption bekanntlich keine feststellbare Rolle, wie denn ja sogar auch orthochromatische Platten sich gegenüber den X-Strahlen genau so verhalten wie die ungefärbten Mutteremulsionen[2]).

Die in diesem und dem vorhergehenden Kapitel mitgeteilten Untersuchungen deuten also darauf hin, daß die sogenannte photographische Empfindlichkeit, soweit sich diese unter vergleichbaren Umständen, vor allem bezüglich Korngröße und bei gleichmäßiger physikalischer Entwicklung dokumentiert, in der Reihenfolge Chlor-, Brom-, Jodsilber zuzunehmen scheint, während es sich mit der direkten „photochemischen" „Empfindlichkeit" umgekehrt verhält.

In dem Empfindlichkeitsverhältnis Chlorsilber zu Bromsilber bei chemischer Entwicklung macht sich natürlich wieder die schwerere Reduzierbarkeit des Bromsilbers geltend. Diese fällt besonders dann erheblich ins Gewicht, wenn man schwächere Entwickler verwendet, die eigentlich nur für Chlorsilber berechnet sind, wie Ferrozitrat[3]). Während feinkörniges Chlorsilber sich in dieser Lösung zu grünschwarzen Tönen von starker Deckkraft entwickelt, liefert das durch einer Minute langes Baden der Chlorsilberplatten in 10%iger KBr-Lösung entstandene Bromsilber nur ein völlig ungenügend deckendes Bild aus gelbem kolloidem Silber; offenbar eine reine Kornoberflächenentwicklung. In bezug auf den Schwellenwert ist aber auch bei diesen Vergleichen das Bromsilber ganz

1) S. dagegen C. A. Schleussner u. H. Beck, Z. wiss. Phot. Bd. 21. (1921) S. 105.

2) Eder und Valenta, später Ward und Robins (Eders Jahrbuch 1897, S. 388). Mit Erfolg wurden orthochromatische Platten in der Röntgenographie nur dann verwertet, wenn man die gelbgrüne Fluoreszenz des Bariumplatinzyanür-Verstärkungsschirmes möglichst ausnutzen wollte. (J. Gaedike u. a. Eders Jahrbuch 1897, S. 102.)

3) Zu 3 Teilen einer Kaliumzitratlösung 1 : 3 1 Teil einer Eisenvitriollösung 1 : 3.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

beträchtlich empfindlicher als das Chlorsilber. Bei weniger weitgehender Umwandlung des Chlorsilbers in Bromsilber wie auch in Jodsilber durch Baden in KBr-Lösung 1:1000 beziehungsweise in JK-Lösung 1:10 000 wurde die Empfindlichkeitssteigerung erzielt, ohne daß die Deckkraft Schaden litt. Auch in den für Bromsilber üblichen Entwicklern, wie Metolsoda, zeigte sich eine große Überlegenheit des durch völlige Umwandlung des Chlorsilbers gewonnenen Bromsilbers, doch gibt auch unter diesen Bedingungen das Chlorsilber in den am stärksten belichteten Bildteilen eine größere Deckung: man erhält auf dem Chlorsilber ausgesprochene „harte“ Bilder gegenüber den „weichen“ auf Bromsilber.

Chlorjodsilber[1]).

In den vorstehenden Untersuchungen über die Beschleunigung der Entwicklungskeimbildung im Bromsilber durch Jodsalz wurde mitgeteilt, daß hochdisperse Chlorsilbergelatineplatten durch ein verdünntes Jodsalzbad auf zirka das 150fache ihrer Empfindlichkeit (bei nachfolgender physikalischer Entwicklung) gebracht wurden. Es erschien daher interessant, zu untersuchen, ob nicht vielleicht auch praktisch brauchbare hochempfindliche Chlorjodsilbergelatine-Emulsionen hergestellt werden könnten.

In der Literatur findet sich, so viel ich weiß, nur eine einzige Angabe über Chlorsilbergelatine von Viktor Schumann[2]) aus dem Jahre 1884, wonach eine gekochte Chlorjodsilbergelatine mit Bromsilberplatten in Konkurrenz treten könne.

Eine Reifung von reiner Chlorsilbergelatine über ein gewisses geringes Maß hinaus scheitert stets daran, daß nicht nur in ammoniakalischer, sondern auch in neutraler Lösung eher eine zu weit gehende Verschleierung durch Reduktionskeimbildung eintritt als eine Lichtempfindlichkeit, die die Chlorsilbergelatine irgendwie in Vergleich treten lassen könnte mit einem nach den heutigen Begriffen hochempfindlichen Bromsilber. Ich glaube auch nicht recht an die von M. Andresen[3]) vermutete Möglichkeit, ein neues Schutzkolloid zu finden, mit dem es gelingen könnte, das Chlorsilber zu einer Empfindlichkeit zu bringen, die das Bromsilber, beziehungsweise das Bromjodsilber im Negativprozeß aus dem Felde schlagen könnte. Denn was für ein Schutzkolloid sollte das wohl sein?

Indessen schien es a priori und besonders auch nach der zitierten Angabe von V. Schumann sehr wohl möglich, daß die Inkorporierung von Jodsilber in das Chlorsilberkorn einen Erfolg von praktischer Bedeutung geben könnte. Denn die Erfahrungen bei den gewöhnlichen hochempfindlichen Trockenplatten, die sämtlich bis zu einigen Prozent Jodsilber zu enthalten pflegen, zeigen, daß nicht nur die Beschleunigung der Entwicklungskeimbildung, sondern auch die schleierwidrige Wirkung des im Bromsilber verteilten Jodsilbers eine bedeutend höhere Empfindlichkeitssteigerung durch den Reifungsprozeß zuläßt als das reine Bromsilber.

Von den zahlreichen Emulsionsversuchen, die ich nach dieser Richtung an-

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915, S. 323.
2) J. M. Eder, „Handbuch der Photographie“, Bd. III, Halle 1903, S. 123.
3) M. Andresen, „Das latente Lichtbild“, Halle 1913, S. 3.

stellte, will ich nur zwei mitteilen, da sie die verhältnismäßig besten Resultate, zugleich aber mir die wenigstens subjektive Gewißheit gaben, daß irgendwie praktisch brauchbares hierbei nicht herauskommen kann.

Von den unter Zuhilfenahme von Ammoniak erhaltenen Chlorjodsilbergelatine-Emulsionen gab die folgende das beste Resultat. Zu 1 l 10%iger Gelatinelösung wurden 32 g Chlornatrium und 2 g Jodkalium gegeben. 64 g Silbernitrat wurden dann in 200 cm³ Wasser gelöst und in Ammoniak bis zur Wiederauflösung versetzt. Die 25° warme Silberlösung wurde dann zur 40° warmen Gelatinelösung gefügt. Es entsteht eine gut deckende Emulsion, die sich bei 1000facher Vergrößerung als deutlich kristallinisch erweist und einen leichten Stich ins grünliche hat. Die Emulsion wurde sogleich auf Eis gegossen und in der üblichen Weise weiter verarbeitet. Sie hatte nur etwa den dritten Teil der Empfindlichkeit gegenüber einer Diapositivplatte von 10 bis 11° Jones (Entwicklung in Metol Soda) und gab schon bei kurzer Entwicklung Schleier. Die physikalische Entwicklung bestätigte die Vermutung, daß es sich um Reduktionsschleier handelt.

Eine weitere Emulsion wurde in neutraler Lösung mit sehr großem Überschuß an Chlornatrium gekocht und ging dabei von dem Zustande sehr hoher Dispersität, wie man sie von den Chlorsilber-Positivemulsionen gewöhnt ist, in eine gleichmäßige Emulsion von relativ größen Kristallen über, die durchschnittlich noch größer waren als auf den hochempfindlichen Bromsilberplatten des Handels.

Zu 100 g Gelatine gelöst in 800 cm³ Wasser wurden zuerst 64 g Silbernitrat, gelöst in 200 cm³ Wasser gegeben. Wie schon oben S. 31 erwähnt, vermeidet man Koagulationen bei neutralen Halogensilberemulsionen am einfachsten dadurch, daß man zuerst das Silbersalz zufügt. Zu der 60° warmen Lösung wurde eine ebenfalls 60° warme von 100 g Chlornatrium und 2 g Jodkalium in 300 cm³ Wasser gegeben. Die Emulsion wurde dann in ein heftig siedendes Wasserbad gestellt, worin sie nach 20 bis 25 Minuten eine deutlich auch makroskopisch erkennbare Umwandlung erfuhr. Weitere Behandlung wie üblich.

Die mit dieser Emulsion überzogenen Platten hatten annähernd den Schwellenwert der Bromsilberdiapositivplatte und ließen sich auch erheblich klarer entwickeln als die ammoniakalische Emulsion. Alle weiteren Versuche, die Empfindlichkeit solcher Emulsionen erheblich zu steigern, gaben keine Aussicht auf ein praktisch brauchbares Resultat, womit bei der Kompliziertheit aller photographischen Versuche natürlich aber nicht gesagt sein kann, daß es keine anderen Möglichkeiten hierfür geben sollte.

DREIZEHNTES KAPITEL.

DIE EIGENART DES JODSILBERBILDES.

Die Untersuchungen der vorhergehenden beiden Abschnitte hatten ergeben, daß mit einer teilweisen Umwandlung von Bromsilber wie auch von Chlorsilber in Jodsilber ganz enorme Steigerungen der Lichtempfindlichkeit verbunden sind, daß dagegen eine starke Wiederabnahme der Sensibilität eintritt, wenn eine durchgreifende Umwandlung in Jodsilber erfolgt. Es ergab sich als wahrscheinlich, daß der bei der völligen Umwandlung in Jodsilber kaum zu vermeidende Überschuß an löslichem Jodid, der hartnäckig vom Jodsilber adsorbiert gehalten wird, als Ursache des Rückganges in der Empfindlichkeit anzusehen ist. Man sollte also vermuten, daß auch relativ hochempfindliche Jodsilbergelatineemulsionen zu erhalten sein müßten, wenn man einen Überschuß von Jodsalz bei der Emulgierung vermeidet, und es war anzunehmen, daß ein bestimmter günstiger Effekt hierbei erzielt werden müßte, wenn ein bestimmter Anteil des zur quantitativen Überführung des Silbersalzes in Jodsilber erforderlichen Jodsalzes etwa durch Bromsalz ersetzt werden würde.

Unter diesem Gesichtspunkte wurde auf folgende Weise eine Jodbromsilberemulsion mit rund 90% Jodsilber und 10% Bromsilber hergestellt. Zu einer Lösung von 35 g Gummi arabicum in 700 cm^3 Wasser wurden 45 g Jodkalium und 5 g Bromkalium gegeben. Jn diese 45° warme Lösung wurde eine 17° warme von 50 g Silbernitrat in 300 cm^3 Wasser unter kräftigem Schütteln langsam zugefügt, nach 10 Minuten eine Lösung von 130 g Gelatine in 400 cm^3 Wasser zugegeben, die Emulsion zum Erstarren ausgegossen und in üblicher Weise gewaschen.

Die mit dieser Emulsion überzogenen Trockenplatten sind außerordentlich feinkörnig, in der Aufsicht grünlichweiß, in der Durchsicht gelb. Wie zu erwarten war, sind die Schichten völlig frei von Reduktionskeimen. Um einen sinngemäßen Vergleich mit einer Bromsilberemulsion zu ermöglichen, mußte auch hierbei jede

Möglichkeit einer Reduktionskeimbildung vermieden und ein wenigstens annähernd vergleichbares Korn angestrebt werden. Es erwies sich hierfür folgende Vorschrift als geeignet:

Zu einer Lösung von 50 g Gelatine und 50 g Bromkalium in 800 cm^3 Wasser wurde bei 50° beider Lösungen 50 g Silbernitrat gelöst in 300 cm^3 Wasser zugegeben. Diese rein weiß gefärbte Bromsilberemulsion läßt sich einigermaßen in bezug auf Kornstruktur mit der Jodsilberemulsion in Vergleich stellen. Wenn ja allerdings auch die mikroskopisch erkennbare Korngröße allein nicht viel Positives für die Lichtempfindlichkeit besagt, weil ja viele andere Momente für das photographische Verhalten der Silberhaloide mitentscheidend sind[1]), so ist eine annähernde Übereinstimmung in dieser Beziehung wenigstens eine unerläßliche Vorbedingung.

Wurden nun die beiden Plattenarten unter Chapman-Jones-Skalen dem Tageslichte ausgesetzt und im sauren Metolsilber-Verstärker[2]) entwickelt, so erschien auf der Jodsilberplatte das Bild sehr rasch und kräftigte sich in ganz ungewöhnlicher Weise. Das Bild auf dem Jodsilber ist schon in 3—4 Skalenreihen sehr stark gedeckt, ehe man auf der Bromsilberplatte noch den Beginn einer Entwicklung beobachtet. Diese setzt dann aber langsam ein, man erhält aber bei völliger Ausentwicklung durchschnittlich eine Skalenreihe weniger als auf der Jodsilberplatte, vor allem aber eine außerordentlich viel geringere Deckung: die dritte und vierte Skalenreihe auf dem Jodsilber hatten eine noch beträchtlich stärkere Deckung als die erste auf der Bromsilberschicht.

Es war nun bei den Vergleichsversuchen mehrfach beobachtet worden, daß auf den Bromsilberschichten bereits 1—2 Skalenreihen nach der Belichtung ($^1/_2$—1 Minute Tageslicht unter Jones Tester) schwach direkt sichtbar waren. Dies deutete auf eine auch für diese wenig empfindlichen Schichten immerhin starke photochemische Zersetzung, die mit dem bei der Entwicklung erhaltenen Resultat nicht ohne weiteres im Einklang zu stehen schien. Die daneben belichteten Jodsilberplatten ließen unter gleichen Verhältnissen keinerlei direktes Bild erkennen. Da eine verschieden starke direkte Sichtbarkeit nicht immer eindeutig ist, weil bei der (orangegelben) Dunkelkammerbeleuchtung auch Farbennuancen

1) Vergl. S. 9 u. f.

2) 10 g Metol, 50 g Zitronensäure, 500 cm^3 Wasser. Zu je 100 cm^3 dieser Vorratslösung 5 cm^3 10%iger Silbernitratlösung.

täuschen können[1]), so wurden die Platten auf ihre Fähigkeit zur Entwicklung nach dem primären Fixieren untersucht. Sie wurden in sulfithaltigem Thiosulfat sorgfältig ausfixiert und dann teils in dem angegebenen Metolsilber-Verstärker, teils in Silbersulfit-Hydrochinon hervorgerufen. Dieser Vergleich hatte ein außerordentlich interessantes und für die Deutung der Eigenart des Jodsilberbildes wichtiges Ergebnis.

Das „Empfindlichkeits"-Verhältnis zwischen Jod- und Bromsilber gestaltete sich bei der Entwicklung nach dem primären Fixieren vollständig umgekehrt: die Bromsilberplatte lieferte ganz beträchtlich mehr von der Skala als die Jodsilberschicht. Von den vielen Vergleichen mit verschiedenen Emulsionen und unter verschiedenen Umständen sei nur einer kurz skizziert. Bei primärer physikalischer Entwicklung lieferte die Bromsilberplatte 19°, die Jodsilberplatte 24°; dabei war aber sogar die vierte Skalenreihe auf Jodsilber noch erheblich kräftiger als die erste auf Bromsilber. Nach dem primären Fixieren gab hingegen die Jodsilberplatte nur 12°, die Bromsilberschicht 20°, und zwar auch noch in erheblich größerer Deckung als auf der Jodsilberschicht.

Es geht hieraus hervor, daß zwar die Bromsilberschicht weiter photochemisch zersetzt wurde, d. h. absolut genommen mehr Silber lieferte, daß aber die Menge des bei der primären physikalischen Entwicklung aktiven Keimmaterials auf der Jodsilberplatte größer ist. Mit anderen Worten: eine gleiche Silbermenge leistet im Jodsilber bei der typischen Kornoberflächenentwicklung beträchtlich mehr als im Bromsilber, offenbar weil die Keime im ersteren Falle zum weitaus größten Teile bloßliegen, während sie im Bromsilber größtenteils fest eingeschlossen sind und infolgedessen wirkungslos bleiben. Man kann also unter diesen Umständen auch nicht von einer größeren „Lichtempfindlichkeit" des Jodsilbers gegenüber der des Bromsilbers, sondern nur von einer größeren Neigung zur Bildung aktiver Keime für die physikalische Entwicklung reden.

Die beschriebene recht auffallende Art der physikalischen Entwicklung auf den Jodsilberschichten wird nun wohl teilweise auch durch die Eigenart der Belichtungskeime ihre Erklärung finden. Wir haben auf den Jodsilberkörnern mehr „reines" Silber, das eine ungleich stärkere und raschere Anziehung auf das nas-

1) Phot. Korr. 1912, S. 357.

zierende Silber ausübt als die im Bromsilber mehr oder weniger fest eingeschlossenen Ultramikronen: das diese umhüllende Bromsilber wirkt in ähnlicher Weise gegen die Auskristallisation des Silbers aus der übersättigten Lösung des physikalischen Entwicklers, wie adsorbierte Kolloide ganz allgemein die Kristallisationsgeschwindigkeit herabsetzen[1]).

Die Überlegenheit des Jodsilbers über das Bromsilber bei der primären physikalischen Entwicklung tritt in ganz besonders hohem Maße in die Erscheinung, wenn man weniger rapid wirkende physikalische Entwickler verwendet, wie die aus der Verstärkung der nassen Platten bekannten sauren Mischungen von Hydrochinon oder Pyrogallol mit Silbernitrat[2]). Mit diesen Gemischen erhält man auf den Jodsilberplatten kräftige, ausexponierte, wieder teilweise abreibbare Bilder, während auf den Bromsilberschichten überhaupt kaum Spuren entwickelt werden. Beim Hervorrufen auch mit diesen Lösungen nach dem primären Fixieren hat man indessen wieder das Umgekehrte, eine beträchtliche Überlegenheit des Bromsilbers. Die große Überlegenheit des Jodsilbers bei primärer physikalischer Entwicklung zeigt sich bei der Anwendung der genannten langsamer wirkenden Mischungen auch noch gegenüber solchen Bromsilberschichten, die im gewöhnlichen Sinne viel höher empfindlich sind als die zu den bisherigen Versuchen benutzten ganz ungereiften Platten, so gegenüber einer Diapositivplatte, die bei chemischer Entwicklung etwa 3—4 mal empfindlicher war als die zu den zuerst beschriebenen Vergleichsversuchen verwendete Bromsilberemulsion.

Der Unterschied in der Auslösungsgeschwindigkeit der Silberreduktionen einerseits durch das „reine" Silber der Jodsilberschichten, anderseits durch das vom Bromsilber größtenteils eingeschlossene oder adsorbierte Silber ist also auch in hohem Grade von der Geschwindigkeit der Wirkung der Reduktionsmischung abhängig. Wir finden hier eine vollkommene Analogie zu den oben S. 532 mitgeteilten Befunden. Auch die Beschleunigung der chemischen Entwicklung des Bromsilbers nach der Belichtung durch Jodsalz ist ganz von der Geschwindigkeit des Entwicklers abhängig: sie ist groß bei normalen Eisen-, Hydrochinon- oder

---

1) Vergl. Phot. Korr. 1913, S. 281; daselbst auch die weitere Literatur.

2) Eders Handbuch, Bd. II (1898), S. 262 und 263. Zu je 100 cm^3 der dort angegebenen Lösungen je 5 cm^3 10%iger Silbernitratlösung.

Pyrogallolentwicklern, dagegen gar nicht mehr zu konstatieren bei dem rapiden Metolsoda-Entwickler. Es wurde für diese Tatsache auch ein Erklärungsversuch von mir geliefert[1]), der durch die vorliegenden neuen Ergebnisse eine erweiternde Bestätigung enthält. Je „schwächer“ der Entwickler, sei es ein physikalischer oder ein chemischer, ist, d. h. je langsamer sich die übersättigte Silberlösung bildet, desto mehr wird ihre Auslösung durch Silberkeime von „Verunreinigungen“, in diesem Falle von dem adsorbierten Halogensilber gestört. Da aber die Adsorption des Silbers im Jodsilber nachgewiesenermaßen weniger weitgehend ist als im Bromsilber, so wirkt auch eine Umwandlung des Bromsilbers nach der Belichtung in Jodsilber entwicklungsbeschleunigend, und zwar hauptsächlich nur in langsamen Hervorrufern. Auch die vom Verfasser in Gemeinschaft mit R. Ed. Liesegang[2]) gegebene Erklärung der typischen „chemischen“ Kornoberflächenentwicklung[3]) durch „schwächere“ Entwickler steht mit den neuen Befunden im Einklang. Ein schwacher Entwickler kann, wie zuerst Liesegang erkannte, nur die Kornoberfläche reduzieren, während ein starker „weiter ins Innere dringen kann“. Mit anderen Worten: da an der äußersten Kornoberfläche sich relativ reines, d. h. unadsorbiertes Silber befindet, kann hier ein schwacher Entwickler noch zur Auslösung gebracht werden, während dies in tieferen Schichten des (einzelnen) Kornes nicht mehr möglich ist, weil hier das Silber nicht mehr in „freiem“, sondern in adsorbiertem Zustande vorhanden ist. Ein „rapider“ Entwickler macht sich dagegen auch die im Korn tiefer liegenden Keime zu nutze und leistet daher beträchtlich mehr.

Es ist von großer Bedeutung, daß der Vorsprung, den in der Photographie mit Bromsilbergelatine die chemische Entwicklung vor der physikalischen voraus hat, bei Jodsilber nicht besteht. Auch ein geeigneter Hydrosulfit-Entwickler, der nach den Feststellungen des Verfassers (Phot. Korr. 1908, S. 505) bei Jodsilber erheblich leistungsfähiger ist als irgend ein organischer Entwickler, vermag durchaus nicht mit dem physikalischen Metolsilberverstärker zu konkurrieren. Zwar entwickelt die Hydrosulfitlösung die Jodsilberplatte bis zum gleichen Schwellenwert, doch erfolgt keine genügende Deckung des Bildes, sondern es entsteht nur ein dünnes

1) „Photographische Korrespondenz“ 1912, S. 267, dieses Buch S. 533.
2) Koll.-Z., Bd. IX (1911), S. 290, Eders Jahrbuch für 1912, S. 18.
3) Vergleiche hierzu auch Phot. Korr. 1913, S. 17, dieses Buch S. 375.

Bild von grünlicher Farbe. Es besteht also auch zurzeit noch keinerlei Hoffnung, das Jodsilber in der praktischen Photographie für sich allein zu verwerten. S. indessen das folgende Kapitel.

Als eine Eigentümlichkeit des Jodsilberbildes ist von J. M. Eder[1]) die Tatsache angegeben worden, daß das solarisiert belichtete Jodsilber sich gegenüber Oxydationsmitteln anders verhält als das Solarisationsbild auf Bromsilber. Während das Solarisationsbild auf Bromsilber nach der Behandlung mit z. B. Chromsäure ein normales Bild entstehen läßt, konnte Eder bei Jodsilberschichten dieses Zwischenstadium nicht beobachten. Nun beruht die „Umwandlung" des Solarisationsbildes auf Bromsilber durch Oxydationsmittel in das normale Bild nach den Untersuchungen des Verfassers[2]) aber nicht darauf, daß die solarisiert belichtete Substanz in eine leichter reduzierbare verwandelt wird, sondern im Gegenteil: nach der Behandlung mit Oxydationsmitteln ist das solarisiert belichtete Bromsilber sogar noch ganz erheblich schwerer reduzierbar als vorher. Der Umschlag kommt vielmehr lediglich dadurch zustande, daß zunächst ausschließlich die nicht adsorbierten Silber-Ultramikronen weggelöst werden, die sich an der Oberfläche der normal belichteten Körner befinden und die die raschere Entwicklung an den schwächer belichteten Bildteilen zur Folge hatten. Die Umwandlung des solarisierten Bromsilbers in das normale beruht also auf der Verschiedenheit zwischen freiem und adsorbiertem Silber und in dieser Beziehung bietet das Jodsilber ganz erheblich andere Verhältnisse[3]). Die Adsorptionsverbindung zwischen Jodsilber und Silber ist viel lockerer als die zwischen Bromsilber und Silber und aus diesem Grunde wird sich auch der Unterschied zwischen freiem und adsorbiertem Silber bei der oxydativen Behandlung des Solarisationsbildes auf Jodsilber nicht in dem Maße bemerkbar machen können wie beim Bromsilber.

Über die Ausbleichbilder auf Jodsilber.

Schon 1839 machte Lassaigne[4]) die Beobachtung, daß im Lichte angelaufene Chlorsilberschichten unter Jodsalzlösungen im

1) Phot. Korr. 1902, S. 703; Eders Jahrbuch für 1903, S. 462. Dieses Buch S. 157.

2) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 34—37, dieses Buch S. 596.

3) Auch bei Photojodid herrschen ähnliche Verhältnisse S. S. 208,

4) Eders Handb., II. Bd., 2. Aufl. Halle 1895, S. 80.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Lichte wieder entfärbt werden, so daß man direkte Positive unter Zeichnungen auf ihnen kopieren kann. Die Reaktion wurde auch von John Herschel, Abney, Hunt, Poitevin und anderen Forschern weiter verfolgt[1]) und in sehr viel späterer Zeit auch noch von Hrudnik[2]) studiert, der den Prozeß auch glaubte praktisch verwerten zu können.

Der Lassaignesche Prozeß beruht offenbar darauf, daß die Reaktion der Jodionen mit fein verteiltem Silber durch das Licht enorm beschleunigt wird. Die Reaktion erfolgt aber auch bei Ausschluß von Licht, insbesondere dann verhältnismäßig rasch, wenn es sich um noch latente Bilder auf Chlor- oder Bromsilber handelt. Führt man daher eine diffus vorbelichtete gewöhnliche Trockenplatte durch Baden in Jodkaliumlösung vollständig in Jodsilber über, wäscht gründlich aus und trocknet, so kann man zwar auch auf solchen Schichten direkte Positive erhalten, weil Jodionen adsorbiert bleiben, doch führen während der Operationen die Jodionen auch schon im Dunkeln die ursprünglichen Belichtungskeime soweit in Jodsilber über, daß bei der Entwicklung nur eine sehr geringe, praktisch nicht mehr ausreichende Schwärzung des Bildgrundes eintritt.

Bei Untersuchungen in anderer Richtung hatte nun F. F. Renwick[3]) gefunden, daß der Zusatz von Thiosulfat und Sulfit zur Jodkaliumlösung bei der Umwandlung des Bromsilbers in Jodsilber eine besonders günstige Wirkung hat. Der Verfasser[4]) stellte fest, daß diese nicht, wie Renwick annahm, erst bei der photochemischen Reaktion des Jodsilbers in die Erscheinung tritt, sondern daß der Zusatz von Sulfit und Thiosulfat zur jodierenden Lösung vor allem die Wirkung hat, eine Ausbleichung des Silbers durch das Jodsalz schon während der Vorarbeit im Dunkeln zu verhindern, also die ursprüngliche latente Schwärzung des Bildgrundes zu erhalten, so daß bei der darauffolgenden Ausbleichung im Lichte auch genügender Kontrast entsteht. Ich empfahl daher[5]), die auf diese Weise dem latenten Bilde angepaßte Lassaignesche Reaktion zur Herstellung von Duplikatnegativen und wiederhole hier kurz den Arbeitsvorgang.

1) Eder, a. a. O.
2) Phot. Korr. 1903, S. 35 und 544; Eders Jahrb. 1903, S. 454.
3) Brit. Journ. of Photogr. 1920, Nr. 3142 und 3143.
4) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1920. Novemberheft.
5) „Die Photographie", Stäfa-Zürich, 1921, Nr. 5, S. 3.

Man belichtet Trockenplatten, am besten Bromsilber-Diapositivplatten, bis zu einer mittleren latenten Schwärzung einige Sekunden lang diffus, also ohne Negativ, z. B. bei Glühlicht und badet sie dann etwa 10 Minuten lang in der von Renwick angegebenen Lösung:

10 g Jodkalium, 10 g Sulfit wasserfrei, 30 g Thiosulfat, 1 l Wasser.

Man wäscht eine halbe Stunde lang in fließendem Wasser und trocknet. Alle Manipulationen können bei gelbem Lichte ausgeführt werden. Solche Platten kann man sich im Vorrat herstellen, sie sind aber nur einige Tage lang genügend unverändert haltbar, da auch bei ihnen noch langsam eine Zerstörung der Belichtungskeime offenbar durch das adsorbiert bleibende Jodsalz erfolgt.

Die Jodsilberplatten werden nun unter dem zu reproduzierenden Negativ belichtet und dann am besten in alkalischer Amidollösung[1]) entwickelt. Die Entwicklung dauert etwa 5 Minuten. Da es sich um das schwer lösliche Jodsilber handelt, erfolgt die Fixierung in den üblichen Bädern sehr langsam. Man tut daher gut, eine Fixiernatronlösung 1 : 3 zu nehmen, die man auch bis auf 30 bis 40° anwärmen kann. In der hohen Konzentration wird die Gelatine von dem Bade nicht angegriffen; es ist daher nicht nötig, das unangenehme und giftige Zyankalium zu verwenden. Einige Angaben über die erforderliche Belichtungszeit erfolgen weiter unten.

Eine theoretisch außerordentlich wichtige Beobachtung machte ich später bei meinen Studien über die Hellichtentwicklung mittelst der Desensibilisatoren[2]). Es zeigte sich hierbei, daß das Jodsilber, das an und für sich der optischen Sensibilisierung praktisch so gut wie unzugänglich ist, die Sensibilisierung für Strahlen aller Wellenlängen durch Farbstoffe außerordentlich gut annimmt, sobald es sich im Stadium des Umkehrprozesses befindet, also in jenem Zustande, in dem es bei der beschriebenen Herstellung von Duplikatnegativen auftritt. Durch geeignete Farbstoffe wird sogar auch die Allgemeinempfindlichkeit der diffus vorbelichteten und alsdann in Jodsilber übergeführten Schicht noch beträchtlich gesteigert. Diese Tatsachen sind auch vielleicht vom

1) 5 g Amidol, 50 g Sulfit wfr., 500 g Wasser, kurz vor dem Gebrauch zu mischen mit gleichem Volum 10 proz. Soda- oder Pottaschelösung.

2) Lüppo-Cramer, „Negativentwicklung bei hellem Lichte (Safraninverfahren)", II. Aufl. Leipzig, Ed. Liesegangs Verlag (M. Eger) 1922, S. 139; Kolloidchemie u. Photogr." II. Aufl. Dresden 1921, S. 88; dieses Buch S. 699.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

praktischen Standpunkte aus nicht unwichtig, denn es wäre ja nicht unmöglich, daß man einmal die Ausbleichung des Silberkeime enthaltenden Jodsilbers im Lichte auch für die Herstellung von direkten Positiven in der Kamera für Farbrasterbilder praktisch benutzen lernte, wodurch man den bei derartigen Verfahren bisher erforderlichen Prozeß der Umkehrung nach der ersten Entwicklung vermeiden könnte.

In diesem Zusammenhange möge auch darauf hingewiesen werden, daß die Empfindlichkeit der jodierten vorbelichteten Platten gegen die ausbleichende zweite Belichtung mit nachfolgender Entwicklung verhältnismäßig hoch ist. Die Platten bedürfen für die umkehrende Belichtung keiner wesentlich längeren Belichtung als die ursprünglich verwendete reine Bromsilber-Diapositivplatte, was durch sensitometrische Vergleiche festgestellt wurde. Demgegenüber kommen also synthetisch hergestellte Photobromidemulsionen[1]), die auch gute direkte Positive liefern, gar nicht in Betracht, auch dann nicht, wenn man bei deren Herstellung durch Verminderung der normalen Keimmenge bis zur zulässigen Grenze ihre Empfindlichkeit bis zum Maximum treibt. Man scheint auch die diffuse Vorbelichtung der Bromsilberplatte für den Jodsilberausbleichungsprozeß durch eine absichtliche Verschleierung durch Überdigerierung bei der Emulsionsbereitung nicht vollgültig ersetzen zu können, was ja bei einer praktischen Verwertung der Reaktion eine Erleichterung bedeuten würde. Man erhält zwar auch auf solchen chemisch verschleierten Schichten Ausbleichbilder, doch ist es mir nicht gelungen, auf diese Weise genügende Schwärzung des Bildgrundes zu erhalten.

Man könnte nun vielleicht annehmen, daß hochempfindliche Platten auch beim Ausbleichprozeß eine entsprechend viel höhere Empfindlichkeit zeigen müßten als die von mir meist verwendeten Diapositivschichten. Indessen scheint, soweit meine bisherigen Versuche ergeben haben, die höhere Empfindlichkeit der ursprünglichen Schichten bei dem beschriebenen Umkehrungsverfahren nur eine untergeordnete Rolle zu spielen, was ja auch theoretisch verständlich ist. Denn die Überlegenheit der hochempfindlichen Platte über die wenig gereifte Diapositivplatte beruht unter normalen Verhältnissen ja hauptsächlich darauf, daß infolge der in ersterer vor-

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, S. 273, 397, 415, 426, 493, 526; 1910, S. 128; 1911, S. 33. J. M. Eder, Phot. Korr. 1909, S. 346.

handenen Reifungsreduktionskeime die zur Überschreitung des Schwellenwertes erforderliche Belichtungszeit kürzer ist als bei den mehr oder weniger keimfreien Schichten. Diese Art von höherer Lichtempfindlichkeit spielt nun allerdings zwar auch eine Rolle bei der Vorbelichtung der Platten für den Jodsilberausbleichprozeß, insofern als diese Schichten bei der diffusen Vorbelichtung entsprechend kürzer belichtet werden müssen als die Diapositivplatten. Bei der zweiten bildgebenden Belichtung tritt diese Empfindlichkeit aber nur in geringem Maße mehr in die Erscheinung, weil ja hier das vorhandene Silber vernichtet werden muß, das aber in seiner Gesamtheit auf den beiden verschiedenen Arten von Schichten nach der primären Belichtung gar nicht in verschiedener Menge vorhanden zu sein braucht. Eine Ersparnis an Belichtungszeit bei der diffusen Vorbelichtung der Platte wäre aber ja ohne Belang, da nur die Empfindlichkeit für die Kamerabelichtung von praktischem Interesse ist.

Wie schon oben kurz erwähnt wurde, wirken Farbstoffe bei der zur Ausbleichung der vorbelichteten Jodsilberschicht führenden Belichtung nicht nur als starke optische Sensibilisatoren, sondern verschiedene Farbstoffe wirken auch „chemisch sensibilisierend“, d. h. sie erhöhen auch die „Allgemeinempfindlichkeit“ in nicht unbeträchtlichem Maße. Dabei scheint es im Prinzip gleichgültig zu sein, ob die Farbstoffe bei der normalen Bromsilberbelichtung Sensibilisatoren oder Desensibilisatoren sind. Sowohl die Desensibilisatoren Phenosafranin, Pinakryptolgrün und Pinakryptolgelb, wie auch die Sensibilisatoren Erythrosin und Rhodamin B wirken in diesem Sinne: die Ausbleichungsskala wurde durch diese Farbstoffe um 10 bis 20° E.-H. verlängert. Dagegen wirkte das Pinaflavol (Nitrat) entgegengesetzt: es verkürzte die Ausbleichungsskala um 16 bis 20° und ließ bei der für diese Versuche ausgewählten Belichtungszeit auch noch keinerlei Farbenempfindlichkeit erkennen. Das Pinaflavol wirkt offenbar, wie aus anderen Fällen bekannt[1]), als chemischer Sensibilisator im gewöhnlichen Sinne, d. h. halogenabsorbierend und damit dem Umkehrungsprozesse entgegen. Auch die Ausbleichung von synthetisch hergestellter Photobromidgelatine (mit nachfolgender Entwicklung), sowie die Solarisation auf gewöhnlichen Trockenplatten wird durch

1) Lüppo-Cramer, „Die Photographie“, Stäfa-Zürich 1921. Nr. 8 u. 9.

das Pinaflavol erheblich verzögert und auch hierbei die direkte photochemische Schwärzung beschleunigt[1]).

Das Gegenstück zu dieser Störung des Ausbleichungsprozesses bildet die bereits aus früheren Untersuchungen a. a. O. bekannte Unterstützung der Bildumkehrung durch eine Imprägnierung der gefärbten Schichten mit Bromsalz. Die Ausbleichungsskala wurde dadurch bei den mit Phenosafranin gefärbten Schichten nochmals um 5 bis 8, bei Rhodamin um 12° verlängert; besonders günstig wirkte das Bromid auch hier gerade auf die Farbenempfindlichkeit. Wurden die auf diese Weise in ihrer Leistungsfähigkeit aufs höchste gesteigerten vorbelichteten Jodsilberschichten mit ihrem ursprünglichen Ausgangsmaterial, den Bromsilber-Diapositivplatten, in bezug auf ihre Empfindlichkeit verglichen, wobei im ersteren Falle ein umgekehrtes, im letzteren natürlich ein normales Bild entsteht, so ergab sich bei der Phenosafranin und KBr haltigen Jodsilberplatte eine um 30 bis 40° E.-H. gesteigerte Empfindlichkeit!

Besonders instruktiv gestaltete sich auch ein Vergleich der Original-Diapositivplatte mit der nach einer Vorbelichtung in Jodsilber umgewandelten, wenn beide mit Rhodamin B angefärbt worden waren und die letztere auch noch mit KBr imprägniert wurde. Die beigegebenen Abbildungen (Duplikat-„Negative" auf dem Wege über das Diapositiv) zeigen nicht nur die Überlegenheit der jodierten Platte (Abb. 78) in bezug auf Allgemeinempfindlichkeit, sondern auch ihre außerordentlich viel stärkere Farbenempfindlichkeit gegenüber der ebenso sensibilisierten ursprünglichen Bromsilberemulsion (Abb. 77). Wie man sieht, ist die Empfindlichkeit der jodierten Platte für das Gelb der Eder-Hecht-Skala außerordentlich viel höher als die für blau und die für das Rot ebenso stark wie für Blau, während bei der reinen Bromsilberplatte die Streifen Gelb und Blau ungefähr gleich lang sind

Nicht uninteressant ist auch ein Vergleich der Ausbleichbilder auf Jodsilber mit denjenigen, die man erhält, wenn man vorbelichtete Bromsilberplatten mit bromsalzhaltigen Desensibilisierungslösungen anfärbt, wobei ebenfalls sehr brauchbare Duplikatnegative erhalten werden[2]). Es wurde natürlich für diese Versuche stets dieselbe Emulsion (Bromsilber-Diapositiv) gewählt. Die diffuse

1) Die Farbstoffe wurden in allen Fällen in der Konzentration 1 : 10 000 verwendet, die Platten darin 1½ Minute gebadet und getrocknet.

2) Lüppo-Cramer, „Die Photographie" (Stäfa-Zürich) 1922, Nr. 12. Vergl. hierzu auch Phot. Ind. 1923, Nr. 3/4.

Vorbelichtung muß erheblich niedriger dosiert werden als für die nachher in Jodsilber umzuwandelnde Schicht; der dritte bis vierte Teil der Lichtmenge war im allgemeinen das Optimum. Bei zu reichlicher Vorbelichtung wird natürlich die Schwärzung des Bildgrundes zu stark, woraus eine verminderte Empfindlichkeit bei der Ausbleichung resultiert. Nach der Vorbelichtung wurden sowohl

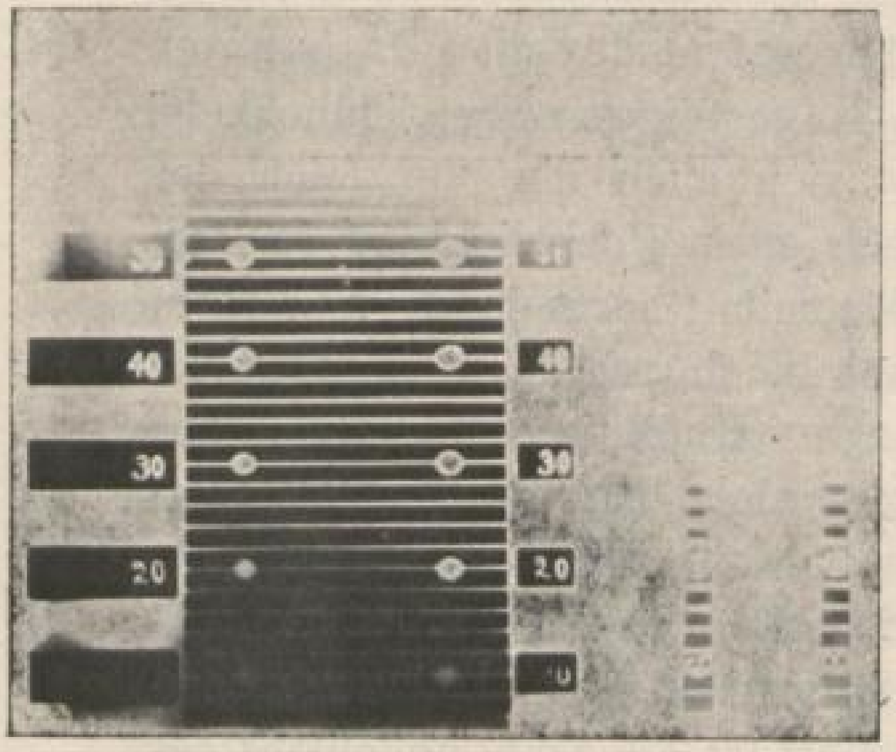


Abb. 77.

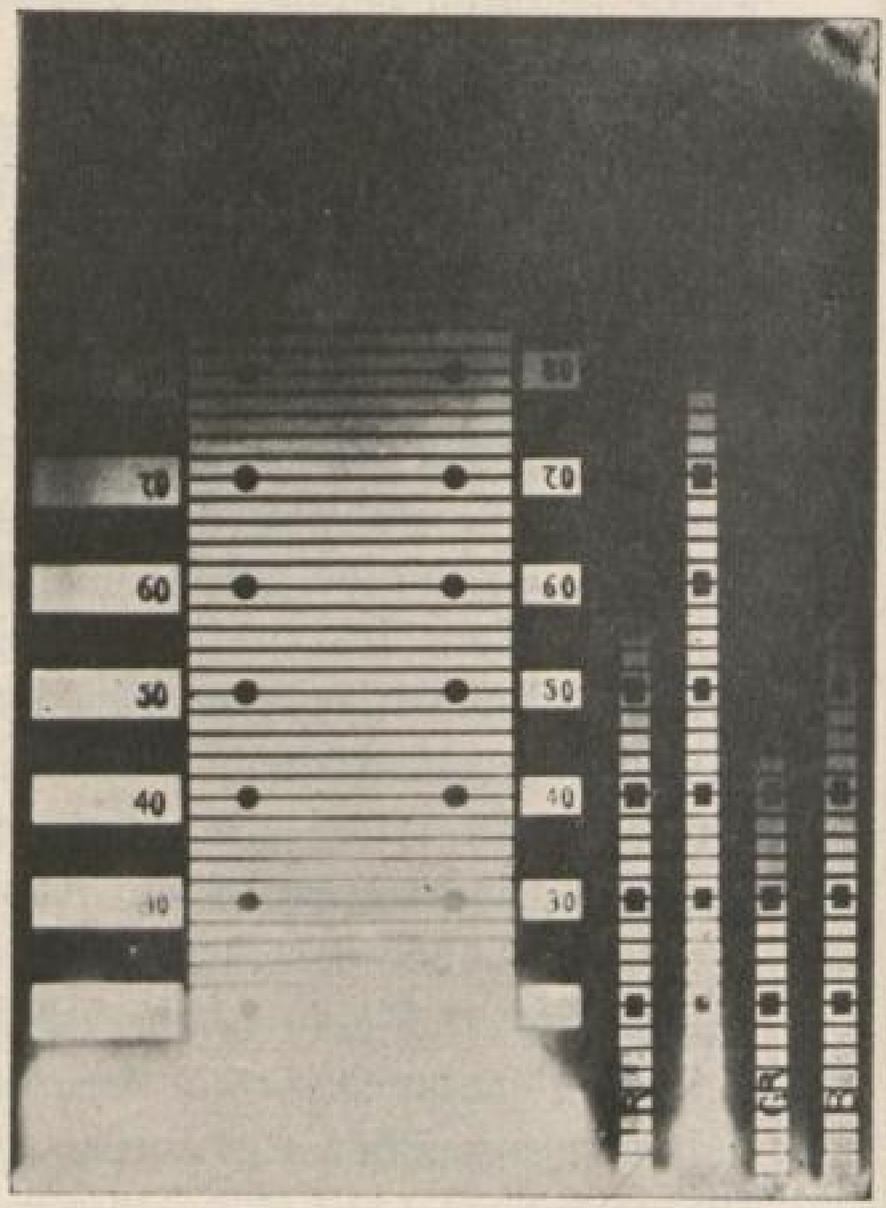


Abb. 78.

Überlegenheit der Empfindlichkeit und besonders der Farbenempfindlichkeit einer Jodsilberausbleichschicht (Abb. 78) über die ursprüngliche Bromsilberplatte, aus der sie entstand (Abb. 77).

die reine Bromsilberschicht wie die nachher in der angegebenen Weise in Jodsilber umgewandelte in einer Lösung von Phenosafranin 1:10000, die noch 1 Prozent KBr enthielt[1]), 1½ Minuten lang gebadet und getrocknet. Es zeigte sich auch hier wieder recht auffällig die außerordentlich viel stärkere Anfärbung der Jodsilberschicht infolge der durch die Umwandlung des geschlossenen Brom-

1) Wesentlich *höhere* Konzentrationen des Safranins wirken bei *Jodsilber* erheblich *weniger stark*, ein Beispiel von „anomaler Desensibilisierung" (Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1922, Nr. 9; dieses Buch S. 696).

silberkorns in Jodsilber geschaffenen viel größeren inneren Oberfläche[1]). Auch ist die Nuance der Rotfärbung eine wesentlich verschiedene.

Variierende Belichtungen im Eder-Hecht-Sensitometer zeigten, daß die Jodsilberplatte der Bromsilberschicht in der Allgemeinempfindlichkeit um das 10 bis 15fache überlegen war und daß auch die relative Farbenempfindlichkeit bei der Jodsilberplatte größer wird. Dagegen erhält man auf der Bromsilberplatte im allgemeinen leichter größeren Kontrast. Rein praktisch haben die Bromsilberplatten natürlich auch den Vorzug, sich in den gewöhnlichen Bädern verarbeiten zu lassen.

Wie schon früher von mir beobachtet worden war, geben die Bromsilberplatten, wenn man anstatt des Phenosafranins und anderer Bromsilberdesensibilisatoren sensibilisierende Farbstoffe, wie z. B. Rhodamin B, Erythrosin oder Rose bengale (in Gemeinschaft mit KBr) anwendet, keinerlei Ausbleichbilder, während die jodierten Schichten, die auch ja schon ohne Farbstoff direkte Positive liefern, durch Imprägnierung mit den genannten Bromsilber-Sensibilisatoren zugleich auch eine hohe Farbenempfindlichkeit erreichen lassen. Auch Fuchsin und Malachitgrün + KBr wirken bei den Jodsilberausbleichbildern stark optisch sensibilisierend, während sie das Bromsilber weitgehend desensibilisieren[2]). Merkwürdigerweise gibt aber bei den vorbelichteten Bromsilberschichten das Äthylzyanin (immer in Bromkaliumgegenwart, wobei es ja auch das Bromsilber besonders stark desensibilisiert)[3]) auch ein ziemlich gutes Ausbleichbild mit erheblicher Farbenempfindlichkeit, während gerade dieser Farbstoff bei den Jodsilberschichten keine optische Sensibilisierung erkennen ließ. Das Verhalten der Farbstoffe ist also recht individuell und läßt sich noch durchaus nicht auf eine einheitliche Formel bringen. Die Überlegenheit des Jodsilbers zum Zweck der Herstellung von Ausbleichbildern steht indessen wohl außer Zweifel.

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchem. u. Photogr., II. Aufl. Dresden 1921, S. 75 ff.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Industrie 1925, Nr. 3.

3) Lüppo-Cramer, „Zyaninfarbstoffe als Desensibilisatoren“, Der Photograph 1923, S. 61; „Camera“ (Luzern) 1922, Nr. 11. Nachträglich wurde gefunden, daß u. a. auch die Sensibilisatoren Isochinolinrot und Orthochrom T in Gegenwart von KBr die diffus vorbelichtete Bromsilberplatte im Lichte ausbleichen.

Neuere Untersuchungen über Jodsilberemulsionen.

Über die gewöhnlichen photographischen Reaktionen des Jodsilbers in Form von Gelatineemulsion scheinen seit den älteren größtenteils oben wiedergegebenen Arbeiten des Verfassers[1]) keine Untersuchungen vorzuliegen außer einem neueren Patente von J. A. Johnson[2]), der ernstlich das Jodsilber im Auskopierprozeß verwenden will. Johnson benutzt als chemischen Sensibilisator eine Lösung von Metol + Sulfit, und zwar in der ungefähren Konzentration, wie man diese Substanzen in der Entwicklerlösung verwendet. Er empfiehlt nämlich eine Lösung, die 2% Metol und 8% Natriumsulfit enthält. Mit dieser Lösung imprägniert läuft tatsächlich die Jodsilbergelatine sehr stark an, wenn auch nach meinen Versuchen in keiner Weise Schwärzungen erzielt werden können wie beim Chlorsilberauskopierpapier. Johnson will auch den bei Jodsilber immerhin langwierigen Fixierprozeß einfach ganz vermeiden, da er der Ansicht ist, daß die Schichten nach dem bloßen Auswaschen des Sensibilisators genügend lichtbeständig seien. Dies ist allerdings wohl kaum zutreffend, aber es ist hier nicht der Ort, in eine Kritik der praktischen Brauchbarkeit des Johnsonschen Verfahrens einzutreten.

Theoretisch nicht uninteressant ist es, daß die Imprägnierung der Jodsilberschicht mit Metol + Sulfit eine viel stärkere direkte photochemische Schwärzung zur Folge hat als die mit Sulfit in der entsprechenden Konzentration allein, daß aber umgekehrt bei nachfolgender Entwicklung Sulfit allein erheblich stärker wirkt als in Gemeinschaft mit Metol. Im ersteren Falle war die Skala bei Metol-Sulfit um 20° E.-H. länger, im letzteren dagegen um etwa 10° kürzer als die auf der nur sulfithaltigen Platte.

Aber auch bei günstigster chemischer Sensibilisierung erreicht die photographische Empfindlichkeit einer reinen Jodsilbergelatineschicht nach meinen Erfahrungen niemals einen Grad, der sie irgendwie mit der Empfindlichkeit des Bromsilbers in Wettbewerb treten lassen könnte[3]). Auch wenn man jeden Überschuß an Jod-

1) Eders Jahrb. 1903. S. 40. Zeitschr. wiss. Photogr. Bd. I (1903) S. 11. Eders Jahrb. 1905, S. 62; 1910, S. 18. Phot. Korr. 1913, S. 460, 503, 561.

2) J. A. Johnson, D.R.P. Nr. 391052; amerikan. Priorität vom 25. 4. 1921: nach Phot. Industrie 1924, Nr. 51.

3) Eine Ausnahme bilden außerordentlich hochdisperse Emulsionen, bei denen unter Umständen das AgJ lichtempfindlicher ist als das „kornlose" AgBr. (Lüppo-Cramer, Eders Jahrb. 1905, S. 65.)

ionen dadurch vermeidet, daß man genau äquivalente Mengen von $AgNO_3$ und JK, zur Sicherheit gegen einen unfreiwilligen Überschuß von Silbersalz aber noch ein Plus an KBr verwendet, erhält man selbst bei stundenlanger Digerierung in ammoniakalischer Lösung bei 65° keine Empfindlichkeit, die auch nur an die einer durchschnittlichen Bromsilber**diapositiv**platte heranreichte. (Entwicklung in Amidol-Pottasche.)

Es lag nahe, anzunehmen, daß die Ursache dieser außerordentlich geringen Empfindlichkeit darin zu suchen sei, daß das schwer reduzierbare Jodsilber im Gegensatz zum Bromsilber **keinerlei Reduktionskeime** bei der Reifung mit der Gelatine entstehen läßt. Diese Annahme erwies sich auch insofern als zutreffend, als keine meiner auf die verschiedenste Art hergestellten Jodsilberemulsionen durch die bekannte Chromsäurebehandlung eine erhebliche Empfindlichkeitsverringerung erfuhr, während bei gereiften Bromsilberemulsionen Empfindlichkeitsverluste von 50° E.-H. und darüber auftreten[1]). Auch absichtlich ungewöhnlich lange, bis zu 15 Stunden bei 65° digerierte Jodsilberemulsionen büßten bei der Chromsäurebehandlung doch höchstens um einige wenige Grade am Schwellenwerte ein. Dies gilt allerdings verständlicherweise nur für solche Emulsionen, die ohne jeden Jodsalzüberschuß hergestellt worden waren. Denn bei Gegenwart eines Jodsalzüberschusses bleiben auch nach der Reifung in ammoniakalischer Lösung stets Jodionen unauswaschbar zurück, die dann natürlich mit der Chromsäure freies Jod bilden, was eine beträchtliche Empfindlichkeitsverringerung zur Folge hat. Auch selbst wenn die Gelatine imstande sein sollte, das Jodsilber bei der Reifung spurenweise zu reduzieren, würden sich in der ammoniakalischen Lösung doch wohl immer wieder Jodionen vorfinden und es ist wahrscheinlich, daß diese vom Jodsilber adsorbiert werden und sogar Reduktionskeime noch nachträglich wieder zerstören könnten. Die Beobachtung, daß einige meiner Jodsilberemulsionen direkt nach dem Auswaschen eine bedeutend höhere Empfindlichkeit zeigten als nach dem darauf folgenden Trocknen, scheint dafür zu sprechen, daß tatsächlich auch eine Umkehrung des hier doch bereits spurenweise eingetretenen Reduktionsprozesses während der Trocknung eintrat[2]). Jedenfalls

---

1) Lüppo-Cramer, Zeitschr. wiss. Photogr. Bd. 23, (1924) S. 87.

2) Eine ähnliche Rückbildung beobachtete ich auch beim Lagern von Bromsilberschichten, die nach diffuser Vorbelichtung in Jodsilber übergeführt worden waren. (Phot. Industrie 1921, Nr. 21). Auch das Zurückgehen des latenten Bildes

scheint aber eine nennenswerte Reduktionskeimbildung bei der Reifung reiner Jodsilbergelatine unter den bei Bromsilber üblichen Bedingungen nicht stattzufinden.

Bei den Versuchen über die Einwirkung der Chromsäure auf Jodsilberplatten wurden einige vorrätige Emulsionen gefunden, die durch diese Behandlung eine ganz bedeutende Empfindlichkeitserhöhung erfuhren (bis 20 und 30° E.-H.!), was mit allen bisher bekannten Erfahrungen im Widerspruch zu stehen schien. Da mir von früheren Untersuchungen[1]) her bekannt war, daß kornlose Bromsilberplatten durch bloßes kurzes Nachwaschen und Wiedertrocknen oft eine beträchtliche Steigerung ihrer Lichtempfindlichkeit erleiden, so tauchte der Verdacht auf, ob ähnliche Verhältnisse vielleicht auch bei jenen Jodsilberemulsionen vorliegen könnten. Dies bestätigte sich in der Tat: Bloßes $^1/_2$ stündiges Baden der Platte in Wasser und Wiedertrocknen unter ganz normalen Verhältnissen erhöhte die Empfindlichkeit jener Platten um 20 bis 30° E.-H.

Die in Rede stehenden Jodsilberemulsionen waren in folgender Weise hergestellt worden:

Zu 35 ccm 10%iger Gelatinelösung waren 22,5 ccm 20%ige JK-Lösung und 10 ccm 10%ige KBr-Lösung zugegeben worden.

In diese 50° warme Lösung waren ziemlich rasch 50 ccm 10%ige Silbernitratlösung zugegeben worden. Nach dem Mischen war hierzu noch eine Lösung von 15 g Gelatine in 50 ccm Wasser gegeben und die Emulsion $1^1/_4$ Stunden bei 65° gereift worden. Die Emulsion war dann in üblicher Weise weiter verarbeitet. Es handelt sich, wie man sieht, um Jodsilber mit ein wenig Bromsilber, um einen Überschuß von Jodionen zu vermeiden.

Auch wenn eine solche Emulsion unter günstigen Verhältnissen (kleine gut verteilte Nudeln!) 15 Stunden lang in fließendem Leitungswasser und dann noch 2 Stunden lang in destilliertem Wasser bis zur völligen Freiheit von Halogenspuren im Wasser nachgewaschen worden war, zeigten die mit ihr hergestellten Trockenplatten nach abermaligem $^1/_2$ stündigem Quellen in destilliertem Wasser und Wiedertrocknen die angegebene Empfindlichkeitserhöhung.

---

auf AgJ gehört hierher. (Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1903, S. 611 ff., 1904, S. 402; 1907, S. 130. I. M. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 247, dieses Buch S. 616 u. 618.)

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie u. Photogr. II Aufl. Dresden 1921, S. 103.

Es kann sich bei dieser Steigerung der Lichtempfindlichkeit nicht um irgendwelche nachträgliche Reifungen gewöhnlicher Art handeln, sondern der Effekt kommt lediglich dadurch zustande, daß die auf der Platte eingetrocknete Schicht nochmals einer Quellung und Wiedertrocknung unterworfen wird.

Da die Wirkung einer gleichen Quellung und Wiedertrocknung auf gewöhnlichen hochempfindlichen Platten nur ganz minimal ist, so handelt es sich auch nicht um eine indirekte Wirkung der Gelatine-Quellung und eine damit verbundene weitere Kontraktion ihres Gefüges, sondern es kommt so gut wie ausschließlich auf die Eigenart des Kornbaues der Jodsilberemulsion an, der durch den Wiederquellungsprozeß eine derartig starke Veränderung erleidet. Die Wirkung steht allerdings in Parallele mit der bekannten Wirkung von Wassertropfen auf trocknende Negative, auch an die Empfindlichkeitssteigerung von Kollodium-Emulsionsplatten durch Quellen in Wasser und Trocknen[1]) wäre hier zu erinnern, die kaum anders denn als eine Agglutinations-Reifung aufzufassen ist.

Die Erscheinung lehrt aber, daß man bei Versuchen über die Einwirkung chemischer Agenzien auf Emulsionen unbekannter Art den bloßen „Wasser-Effekt" niemals außer acht lassen darf, also stets eine Kontrollplatte mit reinem Wasser behandeln muß.

Die beschriebene Empfindlichkeitserhöhung wurde bei zahlreichen Jodsilber- und Jod-Bromsilberemulsionen in mehr oder weniger hohem Grade beobachtet, sie tritt auch bei physikalischer Entwicklung auf und selbst in bezug auf die direkte photochemische Schwärzung zeigten die mit Wasser nachbehandelten Jodsilberplatten eine erheblich höhere Empfindlichkeit als zuvor.

Ich möchte nicht unerwähnt lassen, daß meiner Ansicht nach über Jodsilbergelatine noch viel zu wenig gearbeitet worden ist, als daß man mit Bestimmtheit sagen könnte, sie sei einer praktischen Verwendung nicht fähig. Vor allen Dingen sind die Möglichkeiten einer rationellen Reifung unter Berücksichtigung der Eigenart des Jodsilbers sicherlich noch nicht ausgeschöpft.

Der oben besprochene „Wassereffekt" trat in noch stärkerem Grade auf bei Thalliumjodür-Gelatine. Entwickelbare Bilder auf Thalliumver-

---

1) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. Bd. XVI (1915) S. 156. Dieses Buch, S. 515.

bindungen sind bisher nicht beschrieben worden. Es existieren über die Lichtempfindlichkeit von Thalliumsalzen überhaupt nur einige kurze Literaturangaben, so von Hebberling aus dem Jahre 1865,[1]) von Abegg und Spencer[2]), sowie von A. Benrath.[3])

Thalliumjodür-Gelatine wurde in folgender Weise erhalten. Zu 150 ccm 10 proz. Gelatinelösung wurden 45 ccm 10 proz. JK-Lösung und dann 28 ccm 10 proz. Lösung Thallonitrat bei 45° zugefügt und die eigelbe Emulsion in üblicher Weise sofort weiter verarbeitet. Die Auswaschung der Emulsion erfolgte in derselben übermäßig gründlichen Weise, wie es oben für Jodsilberemulsion angegeben wurde. Ein Teil der trocknen Platten wurden alsdann noch 15 Min. lang in dest. Wasser gebadet und abermals getrocknet. Diese wurden neben den ursprünglichen Platten unter Skalen einige Minuten im diffusen Tageslichte belichtet und in folgendem physikalischen Entwickler hervorgerufen. 1. 50 Zitronensäure, 500 Wasser, 10 Metol. 2. 10 proz. Lösung von Natriumzitrat. 3. 10 proz. Lösung von Silbernitrat. Zum Gebrauche zu mischen: 50 ccm 1, 5 ccm 2, 1, 5 ccm 3. Die mit Wasser nachbehandelte Schicht lieferte 40 bis 50° E.-H. mehr als die Kontrollplatte.

Das Thalliumjodür geht übrigens während der physikalischen Entwicklung unter Reaktion mit dem Silbernitrat teilweise in Jodsilber über. Es zeigt eine sehr hohe relative Empfindlichkeit für die weniger brechbaren Strahlen.

---

1) Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 156.

2) Ebenda, S. 487.

3) A. Benrath, Lehrb. d. Photochemie, Heidelberg 1912, S. 137; ferner in Z. wiss. Phot. 1915. Bd. 15, S. 217; Eders Jahrb. 1915—1920.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

VIERZEHNTES KAPITEL.
DIE UMKEHRUNGSERSCHEINUNGEN.

Die gewöhnliche Solarisation.

Das Phänomen der Solarisation wurde bereits mehrfach in vorhergehenden Kapiteln gestreift (S. 130 u. f., 216 u. f.), da die Kenntnis der Natur des normalen latenten Bildes die Stützen, die sich aus den Solarisationserscheinungen ergeben, nicht entbehren kann.

Wie das normale latente Bild, so ist auch das Solarisationsphänomen viel umstritten worden. M. Andresen[1]) sagt hierüber zutreffend:

„Es ist sogar zu sehr lebhaften Kontroversen gekommen, wobei die Wogen der Erregung bedenkliche Höhen erreichten. Ich äußere mich daher nur mit einer gewissen Scheu über dieses Problem, das wie ein bösartiges Wespennest anmutet."

Eine neuere Arbeit von J. M. Eder[2]): „Zur Solarisation der der photographischen Platte", die gleich auf den Kern der Sache führt, möge hier zunächst wiedergegeben werden. J. M. Eder schreibt:

Zur Solarisation der photographischen Platte[3])

Von J. M. Eder.

Die eigentümliche Erscheinung, daß bei einer übermäßig langen Belichtung der photographischen Platte die Schwärzungskurve einen absteigenden Ast erhält, wodurch anstatt des normalen Negativs direkte Positive entstehen, ist seit den Zeiten der Daguerreotypie bekannt und viel erörtert worden[4]).

---

1) M. Andresen, Das latente Lichtbild, Halle 1913, S. 36. Vergl. auch Eders Jahrb. f. 1904, S. 424.

2) Intern. Kongr. f. Photogr. Paris 1925; Z. physikal. Chem. Bd. 117, Heft 3/4 (1925).

3) Wörtlicher Abdruck aus Zeitschr. f. physikal. Chemie Bd. 117 Heft 3/4 (1925) S. 293.

4) J. M. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 307 ff.

Abney[1]) fand, daß reduzierende Substanzen die Solarisation mehr oder weniger weitgehend verhindern und schloß aus dieser und anderen Reaktionen, daß bei der Solarisation ein Oxydationsprozeß mitspiele. Lüppo-Cramer[2]) bestätigte die Versuche Abneys, vertrat aber die Ansicht, daß die reduzierende Wirkung der von Abney verwendeten Körper, wie der Entwicklersubstanzen, der Nitrite und Sulfite usw. für die Reaktion nicht entscheidend sei, sondern daß es darauf ankomme, das Brom während der Belichtung zu binden. Der genannte Forscher schloß daher, daß bei der solarisierenden Belichtung eine Umkehrung des normalen photochemischen Prozesses $AgBr = Ag + Br$ eintrete, eine Auffassung, die übrigens auch von Luggin[3]) vertreten wurde. Luggin hebt ausdrücklich hervor, daß die Anwendung geeigneter Absorptionsmittel für das Brom (chemischer Sensibilisatoren) das wirksamste Mittel sei, den Bromdruck möglichst niedrig zu halten und damit die Solarisation hinauszuschieben. Auch das besonders leichte Solarisieren des Jodsilbers, das schon starke Solarisation zu zeigen pflegt, ehe noch überhaupt eine direkt sichtbare Schwärzung eingetreten ist, während sich wiederum das Chlorsilber entgegengesetzt verhält, ferner auch die Abhängigkeit des Solarisationseintritts von der Korngröße des Halogensilbers, spricht für die Auffassung, daß die Solarisation auf die Umkehrung des normalen Prozesses zurückzuführen ist.

Nun kann aber auch nicht bestritten werden, daß mit fortschreitender Belichtung des Bromsilbers in der Gesamtheit des Korns auch eine sukzessiv zunehmende Bromabspaltung eintritt. Wenn also trotzdem die gegen das Auftreten der Solarisation gerichtete Wirkung bromabsorbierender Agenzien eine Umkehrung des Prozesses bedeuten soll, so kann dies nur, wie Luggin und Lüppo-Cramer betonen, so erklärt werden, daß der Umkehrungsprozeß sich nur an der Kornoberfläche abspielt, die ja allein für die Entwicklung maßgebend ist. Auch M. Andresen[4]) erklärt sich für diese Auffassung der Solarisation[5]).

1) Instruct. in Photogr. 1882, S. 20.

2) Phot. Korr. 1905, S. 259; Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 338 ff.

3) Eders Jahrb. 1898, S. 162.

4) Das latente Lichtbild, Halle 1913, S. 36.

5) Auch C. E. Kenneth Mees (Kodak-Berichte 1913/14 S. 74) hält diese Erklärung für wahrscheinlich zutreffend. Anm. von L.-C.

Andererseits ist auch die Auffassung, daß die chemische Zusammensetzung des solarisierten Bildes eine andere sei, als die des normalen Lichtbildes, wohl noch diskutabel und bei allen diesen noch keineswegs endgültig geklärten Fragen spielt das Auftreten des sichtbar geschwärzten Silberhaloids neben der Solarisationserscheinung eine große Rolle, weshalb alle Photochemiker diesem durchaus nicht kausalen Zusammenhange viele sorgfältige Experimentaluntersuchungen widmeten.

Auch ich habe in hunderten von Fällen Solarisationserscheinungen auf allen Arten photographischer Schichten, auf Brom-, Jod- und Chlorsilberschichten, mit Gelatine, Kollodium und ohne Bindemittel erzeugt und immer wieder gefunden, daß die direkten Schwärzungserscheinungen der Silberhaloide im Lichte wohl mehr oder weniger starke Begleiterscheinungen der Solarisation des Entwicklungsbildes sind, daß es jedoch ganz leicht gelingt, sich vor der Mißdeutung der Rolle der direkten Schwärzungen zu schützen.

In seiner ausführlichen Untersuchung „Zur Deutung der photographischen Umkehrungserscheinungen" hat nun vor kurzem Hans Arens[1]) die Solarisationserscheinung auf eine neue Weise zu erklären versucht. Der genannte Autor kommt auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Resultat, daß die Solarisation darauf beruhe, daß mit steigender Belichtung das Belichtungskeimsilber sukzessiv koaguliert werde und an Größe zunehme, und da es bei der Auslösung übersättigter Silberlösungen nicht so sehr auf die Größe der Keime, sondern vor allem auf deren Zahl ankomme, so nehme mit steigender Koagulation der Keime deren Fähigkeit zur Auslösung der übersättigten Silberlösung während der Entwicklung ab.

Ohne auf alle Einzelheiten der Untersuchung von Arens einzugehen, möchte ich nur das experimentum crucis ins Auge fassen, nämlich das Verhalten der bromabsorbierenden Agenzien bei der solarisierenden Belichtung. Arens findet in Übereinstimmung mit Abney, Lüppo-Cramer und meinen eigenen Befunden, daß die Umkehrung des Bildes durch Imprägnierung der Platte mit Natriumnitrit aufgehoben wird. Er ist aber der Ansicht, daß hier eine Täuschung vorliege. Da das Nitrit auch die direkte Schwärzung des Bromsilbers im Lichte beschleunigt, so nimmt Arens an, daß diese

1) Zur Deutung der photographischen Umkehrungserscheinungen, Zeitschr. f. physik. Chemie 114, 337 (1925); Diss. Göttingen.

direkte Schwärzung bei der solarisierend belichteten Nitritplatte die an und für sich auch auf dieser vorhandene Solarisation verdecke, und er schließt aus seinen Schwärzungsmessungen, daß nach Abzug der direkt sichtbaren Schwärzung, die nach der primären Fixierung einer solchen Platte übrig bleibt, von der Schwärzung der entwickelten Nitritplatte die Solarisation auch auf dieser noch fast unverändert vorhanden sei.

Diese Auffassung steht mit den bisherigen Anschauungen und experimentellen Befunden im Widerspruch. Aber Arens leitet daraus einen gewichtigen Einwand gegen die Regressionstheorie ab. Das Fundamentalexperiment des Herrn Dr. Arens ist der Hauptpfeiler seines theoretischen Gebäudes und beruht auf der Annahme, daß alle früheren Experimentatoren durch das Phänomen der direkten Schwärzung, das als Begleiterscheinung der Solarisation bald stärker, bald schwächer aufzutreten pflegt, getäuscht wurden.

Nach Arens soll die direkte Schwärzung des Bromsilbers bei Gegenwart von Natriumnitrit als Bromabsorptionsmittel so intensiv sein, daß sie die Solarisation verdeckt[1]). Arens belichtete eine Bromsilbergelatineplatte und eine ebensolche, die in 5%iger Nitritlösung gebadet und getrocknet war, unter einem Eder-Hechtschen Graukeilsensitometer (Keilkonstante 0.4) zwei Stunden lang im direkten Tageslichte. Eine Platte wurde entwickelt, die andere dagegen nicht. Letztere wies eine starke direkte photochemische Schwärzung auf. Beide Platten wurden fixiert und die Schwärzungskurven aufgenommen.

Arens findet nun, daß auch die nitrithaltige Platte bei diesen enorm langen Belichtungen, die das 100 000 fache der latenten Bilderzeugung übersteigt, tatsächlich zu solarisieren beginnt, was ja aber von niemandem geleugnet wird. Denn das Nitrit hemmt die Solarisation zwar sehr weitgehend, für den Bereich der praktischen Photographie sogar vollkommen, es kann aber bei so enorm langen Belichtungen (2 Stunden im Tageslicht!) allerdings die Umkehrung durchaus nicht vollständig verhindern.

Aber Herr Dr. Arens behauptet, er habe durch den beschriebenen Versuch bewiesen, daß das direkt sichtbare Bild eine solche Intensität besitze, daß es die Solarisation übersehen läßt.

---

1) Daß die direkte Schwärzung unter Nitrit usw. die Solarisation verdecke, meinte auch schon W. D. Bancroft, ohne aber seine Anschauung durch Versuche zu belegen. (Journ. Phys. Chemistry, Vol. 13, Nr. 4, (1909) S. 330. Anm. von L.-C.

Diese Anschauung fällt nicht nur gegenüber der Regressionstheorie der genannten Photochemiker, sondern für jede wie immer geartete Theorie und deren praktische, photographische Nutzanwendung sehr stark ins Gewicht. Weil nach all meinen Erfah-

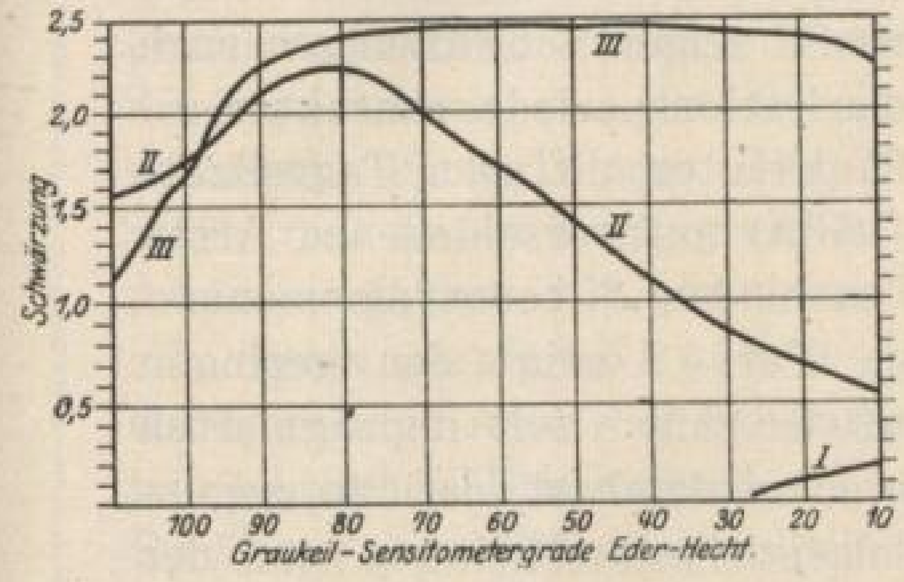


Abb. 79.

I = Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit. *II* = Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte. *III* = Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte. (entwickelt). (Belichtungszeit 2 Minuten.)

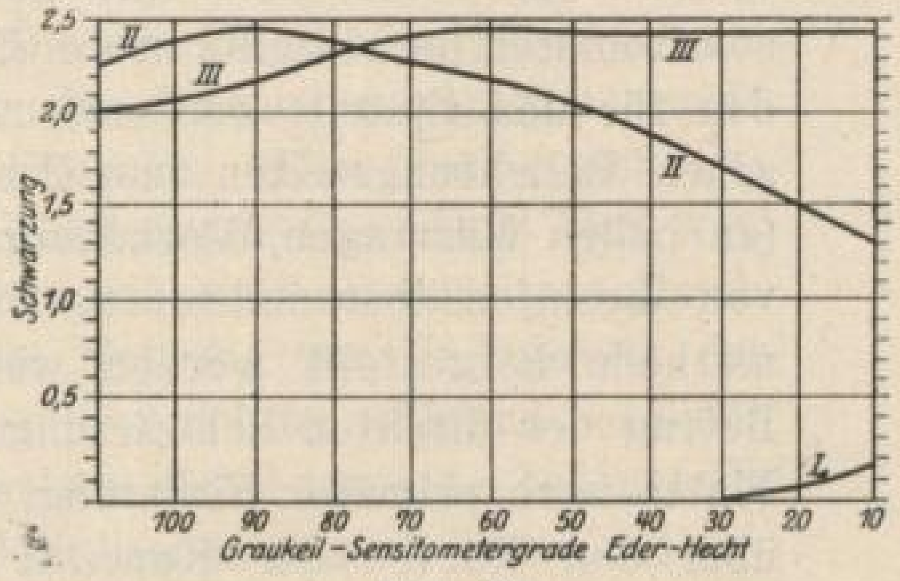


Abb. 80.

I = Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit. *II* = Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte. *III* = Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt). (Belichtungszeit 2 Minuten.)

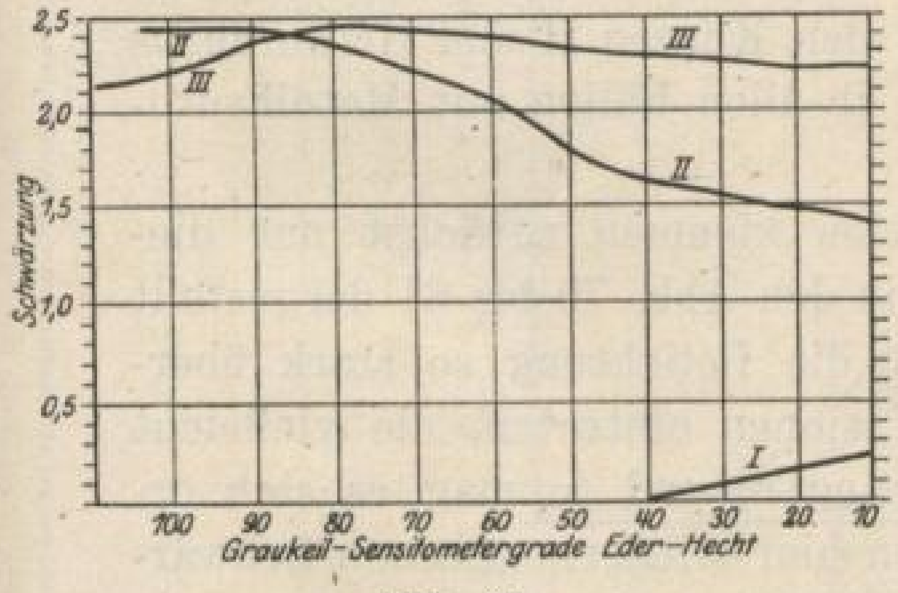


Abb. 81.

I = Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit. *II* = Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte. *III* = Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt). (Belichtungszeit 3 Minuten.)

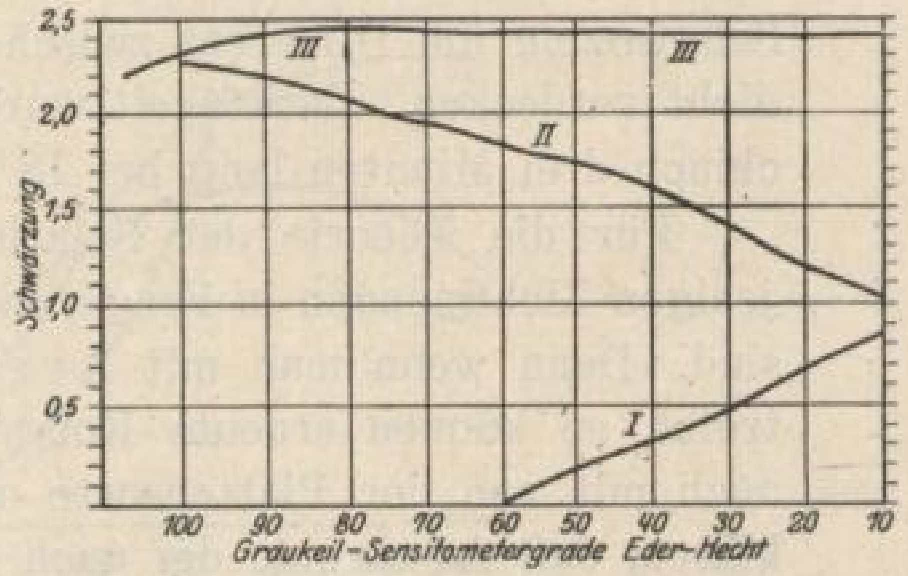


Abb. 82.

I = Direkte Schwärzung der Bromsilberplatte mit Nitrit. *II* = Solarisationserscheinung auf der entwickelten Platte. *III* = Dieselbe Belichtung auf der nitrithaltigen Platte (entwickelt). (Belichtungszeit 2 Stunden.)

rungen jenes experimentum crucis durch Arens nicht richtig fundiert ist und daher nicht beweiskräftig erscheint, wiederholte ich neuerdings diese Versuche unter genauer Einhaltung der von Arens angegebenen Versuchsbedingungen und unter Verwendung verschiedener Plattensorten, wobei sich ganz andere Resultate er-

gaben als sie die Theorie des Herrn Dr. Arens verlangt und womit die vermeintliche Widerlegung der Anschauungen Lüppo-Cramers hinfällig wird.

Die beigegebenen 4 Kurvenbilder bedürfen keiner erheblichen Erläuterung. Sie sind mit dem Eder-Hechtschen Graukeilsensitometer hergestellt. Abb. 79 bis 82 zeigen Schwärzungen nach den für den Eintritt der ersten Solarisationsperiode charakteristischen Belichtungszeiten von 2 bis 3 Minuten diffusen Tageslichts (an hellen Märztagen, Vormittag 10 Uhr) auf verschiedenen Arten von Bromjodsilberemulsionen, die nach der Silberoxydammoniakmethode hergestellt worden waren. Kurve I zeigt den geringen Betrag der direkten Schwärzung auf der mit Nitrit imprägnierten Platte nach primärer Fixierung, die so minimal ist, daß sie gegenüber den Kurven der Kurve II (Solarisationserscheinung auf der normalen Trockenplatte) und der Kurve III Entwicklungsphänomen auf der mit 5%iger Nitritlösung imprägnierten Schicht) kaum ins Gewicht fällt. Erst wenn man, wie Arens zwei Stunden lang belichtet (Abb. 82), bilden sich bei der Kurve I (direkte Schwärzung auf Bromsilberplatte + Nitrit) stärkere Schwärzungsbeträge aus, aber auch hier kann, wie aus dem Vergleich ersichtlich, die direkte Schwärzung die Differenz zwischen den Kurven II und III durchaus nicht verdecken. Entwickelt wurde in allen Fällen mit Metolhydrochinon drei Minuten lang bei 18°.

Für die Theorie der Solarisation kommen zunächst nur diejenigen Lichtmengen in Frage, die in den Abb. 79 bis 81 dargestellt sind. Denn wenn man mit Arens die Belichtung so stark übertreibt, so können erneute Komplikationen eintreten, die vielleicht auch mit von der Plattensorte abhängen, und so mag es sich erklären, daß Arens zu der nach den hier wiedergegebenen Schwärzungsmessungen ziemlich unverständlichen Auffassung kommen konnte, die Aufhebung der Solarisation durch Nitrit sei eine bloße Täuschung.

Zusammenfassung.

Die Angabe des Herrn Dr. Arens, daß „bei einer mit Nitrit imprägnierten Bromsilbergelatineplatte die direkte photochemische Schwärzung so intensiv sei, daß sie die Solarisation verdecke“, entspricht nicht den experimentell festgestellten Tatsachen im Gebiete der gewöhnlichen Solarisationserscheinungen, und die darauf basierten Schlußfolgerungen verlieren damit ihre Grundlage.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft

Der Verfasser möchte zunächst zu der hier abgedruckten Arbeit von Eder bemerken, daß Meinungsverschiedenheiten über Solarisationserscheinungen (wie über viele andere photographische Reaktionen) sehr oft teilweise darauf zurückgeführt werden können, daß ein sehr verschiedenes Plattenmaterial von den einzelnen Autoren benutzt wurde. Die starke Abhängigkeit gerade der Solarisation von der Bereitung der Bromsilberemulsion wurde schon S. 48 an einem Beispiel erläutert. Hier hatte sich gezeigt, daß unter sonst gleichen Verhältnissen eine nach dem Ammoniakverfahren mit geringem Bromsalzüberschuß bereitete Emulsion keine ungewöhnlich starke Neigung zur Umkehrung des aufsteigenden Astes der Schwärzungskurve zeigte, während bei einer beträchtlichen Erhöhung des Bromsalzes nicht nur eine bedeutende Erhöhung der Reifungsgeschwindigkeit, sondern auch eine außerordentliche Neigung zur Bildumkehrung hervortrat. Die in Abb. 83 gegebenen Kurven, die mit dem Goldbergschen

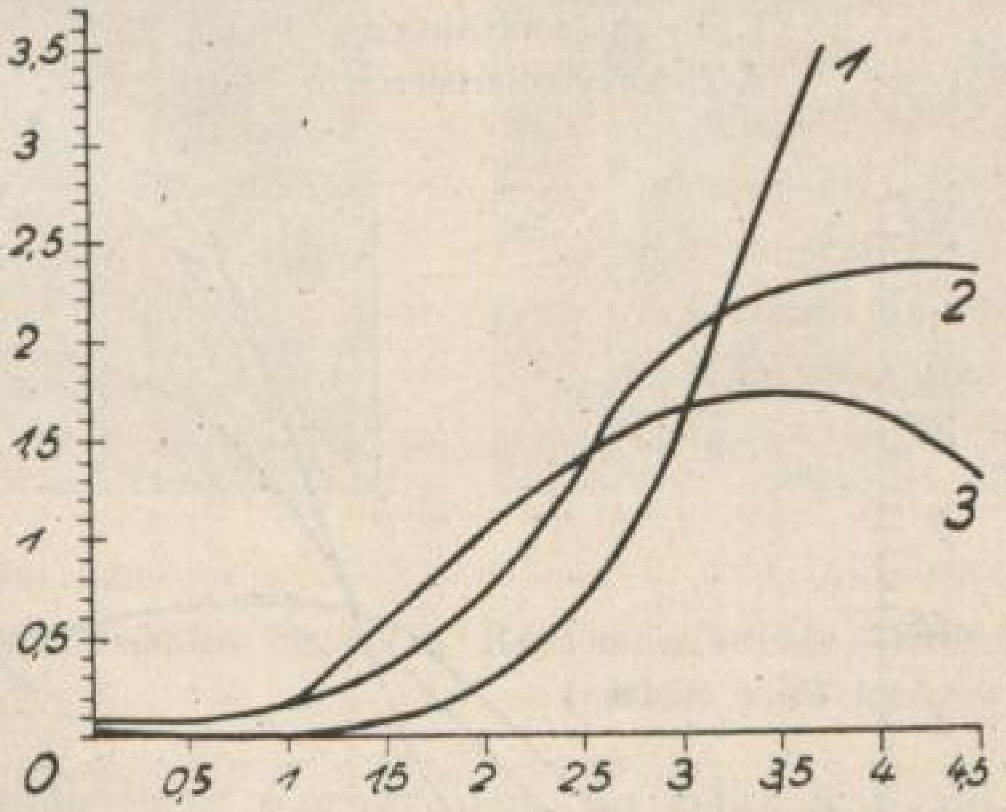


Abb. 83.

Silberoxydammoniak-Emulsion nach der S. 47 gegebenen Vorschrift:
1. nach raschem Silbereinlauf,
2. Silberlösung langsam innerhalb $^1/_2$ Stunde zugegeben,
3. wie bei 2., aber mit einem weiteren Überschuß von 2 g NH_4Br.

Densographen gewonnen wurden, illustrieren den großen Unterschied, zugleich auch den Einfluß raschen und langsamen Mischens (s. S. 18 bzw. 19).

Viele besonders für die gewöhnlichen Amateurzwecke hergestellte Emulsionen geben so leicht Solarisationserscheinungen, daß

diese Neigung unter Umständen in der Praxis schon störend empfunden wird (Kurve 1 in Abb. 84). Dagegen zeigen andere, besonders

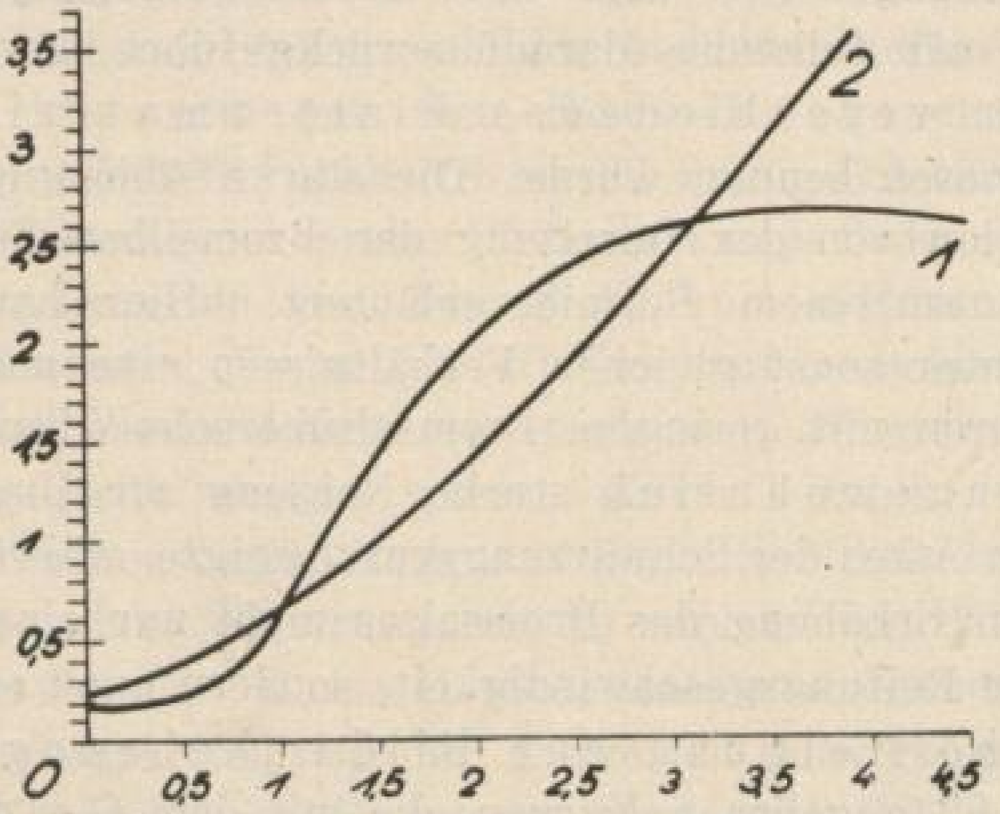


Abb. 84.

1. Leicht solarisierende Platte.
2. Schwer solarisierende Platte.

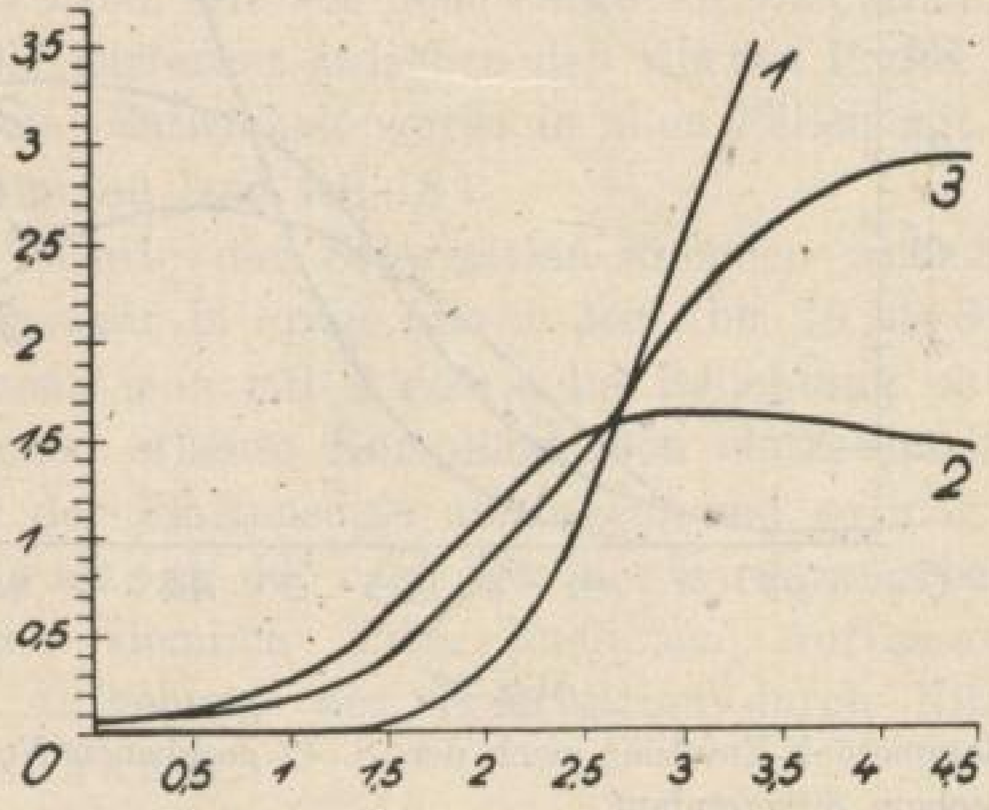


Abb. 85.

1. Steil graduierte Positivemulsion,
2. Sehr leicht solarisierende, an sich unbrauchbare Emulsion.
3. Gemisch aus gleichen Teilen von 1. und 2.

solche, die man in neuerer Zeit hauptsächlich für die Zwecke der Porträtphotographie konstruierte, ein so langes Stück geradlinigen Anstieges der Schwärzungskurve, daß man mit ihnen auch bei langer

Belichtung nur schwer gut ausgeprägte Umkehrungsbilder erzielen kann (Kurve 2 in Abb. 84).

Soweit der Plattenfabrikant nicht schon bei seiner ursprünglichen Emulsionsherstellung den erwünschten möglichst langen geradlinigen Anstieg der Schwärzungskurve erreicht, kann er diesen mit Leichtigkeit noch nachher durch geeignete Mischung erzielen. Mischt man eine leicht zur Umkehrung neigende Emulsion mit einer möglichst steil graduierten, so richtet sich der absteigende Ast wieder auf, wie das Beispiel in Abb. 85 zeigt.

Auch mikroskopische Kornuntersuchungen zeigen sehr oft einen Zusammenhang zwischen der Neigung einer Platte zur Solarisation

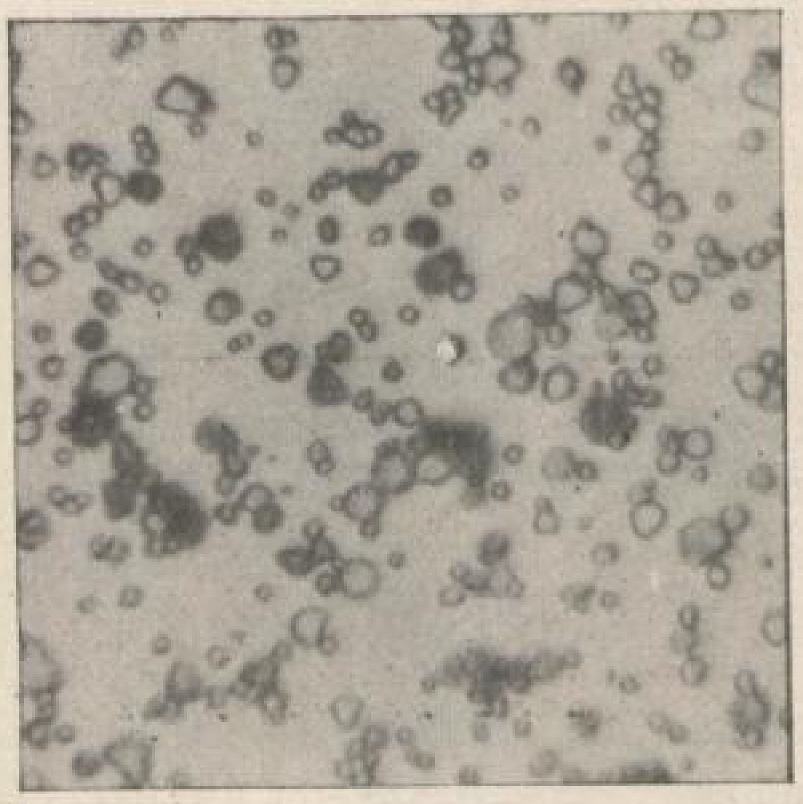


Abb. 86.
Korn einer leicht solarisierenden Platte.

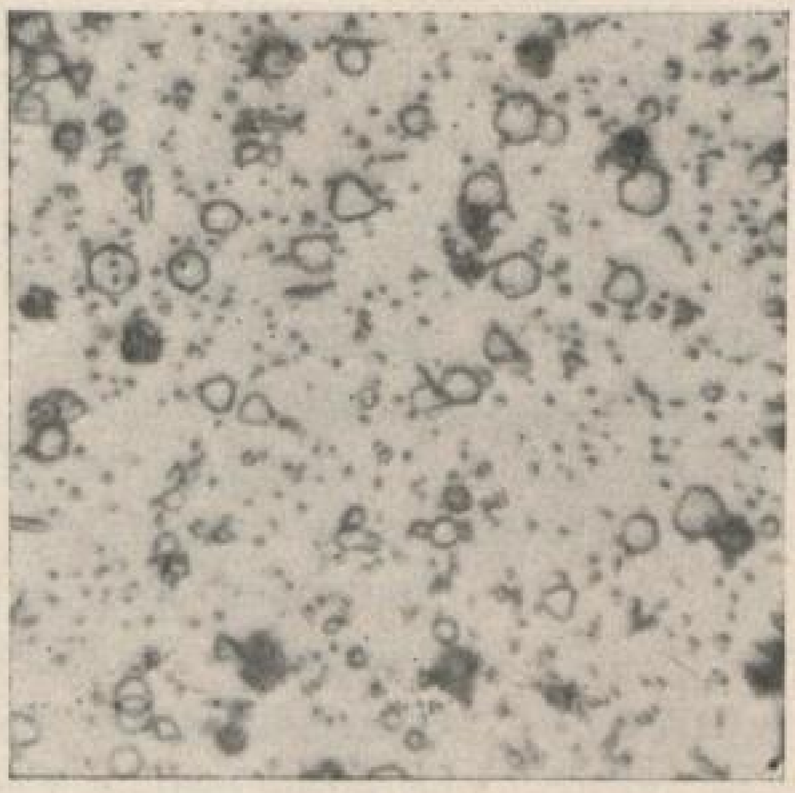


Abb. 87.
Korn einer schwer solarisierenden Platte (enthält viele kleinere Körner).

und der Verteilung ihrer Korngrößen. So zeigt Abb. 86 das Korn der oben erwähnten außerordentlich leicht solarisierenden Emulsion, während Abb. 87 eine der beliebtesten deutschen Porträtplatten mit besonders großem Expositionsspielraum in ihrem Korne wiedergibt. Man kann sich ohne weiteres vorstellen, daß die Umkehrung bei dem gleichmäßigen Korn in Abb. 86 sehr viel leichter eintritt als bei dem in Größe außerordentlich verschiedenen Korngemisch in Abb. 87.

Untersuchungen über die Solarisation und ihre physikalisch-chemischen Vorbedingungen sind also in außerordentlichem Maße von dem Verlaufe der ursprünglichen Schwärzungskurve ab-

hängig. Selbstverständlich sind aber für derartige wissenschaftliche Feststellungen leicht solarisierende Schichten, wie sie offenbar Eder verwandte, zweckmäßiger als Produkte des Handels, bei denen der Fabrikant schon von vornherein vermied, daß sie die praktisch unerwünschte Umkehrung gar zu leicht zeigen. Bei den Imprägnierungsversuchen mit Nitrit kommt wohl noch hinzu, daß die kleineren bei der Überbelichtung vikariierend eintretenden Körner, wie sie uns Abb. 87 zeigt, gerade bei der direkten Schwärzung im Lichte in Gegenwart des bromabsorbierenden Sensibilisators eine stärkere direkte Schwärzung liefern als die größeren (s. S. 42). Es ist klar, daß diese entgegengesetzt gerichteten Wirkungen des Nitrites, einerseits die gegen die Solarisation, andererseits die zugunsten der direkten Schwärzung, um so stärker auftreten werden, je größer die absolute Belichtungsmenge, und daß so besonders starke Komplikationen auftreten, wie auch Eder andeutet.

H. Tappen[1]) stellte fest, daß die Solarisationsgrenze der verschiedensten photographischen Platten außerordentlich großen Schwankungen unterliegt. Er ermittelte die zur Bildumkehrung erforderliche Lichtmenge in Metersekunden-Kerzen bei verschiedenen Plattenmarken wie folgt.

Deutsches Fabrikat I	15000
Deutsches Fabrikat II	247000
Österreichisches Fabrikat I . .	62000
Österreichisches Fabrikat II . .	23000
Englisches Fabrikat I	15000
Englisches Fabrikat II	46000
Französisches Fabrikat I . . .	62000

In einer Arbeit: „Die Agfa-Spezial-Platte"[2]) stellte auch E. Stenger eingehende Vergleiche der Schwärzungskurven einerseits von Platten alten Stiles, andererseits von modernen Ultra-Rapid-Platten an. Er fand, daß der für den praktischen Expositionsspielraum in Frage kommende geradlinige Kurvenabschnitt im ersteren Falle bis it = 800, im zweiten aber bis it = 4000 reichte.

Würde die Solarisation, wie Arens a. a. O. und auch Helmut Scheffers[3]) annehmen, darauf beruhen, daß bei der Sola-

1) Phot. Korr. 1908, S. 365.

2) Das Atelier des Photographen 1914, Heft 3.

3) Zeitschr. f. Physik Bd. 20, (1923) S. 109, vergl. dazu Lüppo-Cramer, ebenda, Bd. 29 (1924) 387.

risation schon so viel Silber entsteht, daß eine Koagulation zu größeren, die übersättigte Silberlösung des Entwicklers schwerer auslösenden Teilchen einträte, so müßte die Wirkung des Nitrites eine gerade entgegengesetzte sein als es tatsächlich der Fall ist: Nitrit und andere Halogenabsorbentien müßten die Solarisation unterstützen anstatt ihr entgegenzuwirken. Auch Chlorsilber und feinkörnige Bromsilberschichten sollten besonders leicht solarisieren, wenn Arens recht hätte; das umgekehrte ist aber der Fall. Auch Photobromid könnte nicht so leicht entwickelbar sein, wenn die Anschauung von Arens und Scheffers zutreffend wäre.

Eder nennt treffend die Wirkung der halogenabsorbierenden Agenzien, unter denen das Nitrit das eindeutigste ist, das experimentum crucis bei der Solarisation. Dies gilt auch für die Umkehrungserscheinungen bei den synthetisch hergestellten Photobromiden. Mit Recht bemerkt Arens, daß ein Hellerwerden eines Photohaloides im Lichte nicht notwendig einer Oxydation des gelösten dunklen Ag zu einer hellen Modifikation gleichzustellen sei. Aber auch hier ist die vom Verfasser in seinen oben wiedergegebenen Untersuchungen über die Photobromide mehrfach registrierte Tatsache entscheidend, daß jenes Hellerwerden in eine weitere Verdunkelung übergeht, sobald Halogenabsorbentien zugegen sind.

M. Andresen[1]) betont stark den Einfluß des Reflexionslichthofes auf das Phänomen der Solarisation, der häufig ein Störenfried bei extremen Belichtungen sei. Er empfiehlt daher die lichthoffreien Platten für alle Aufnahmen mit starken Belichtungen.

Gegen die Koagulationstheorie der Solarisation von Arens hat auch T. Slater Price[2]) verschiedene Bedenken geltend gemacht. Er hält es für unbegründet, anzunehmen, daß unter den bei der Solarisation tatsächlich herrschenden Bedingungen die Silberteilchen schon über diejenige Größenordnung hinauswachsen, die zu einer Aufhebung des katalytischen Effektes bei der Entwicklung führen könnte. Die Arbeit von Slater Price erschien übrigens vor der von Eder (S. 585), so daß der Autor die Richtigkeit des Arensschen Nitritversuches noch unterstellt. Er erhebt aber andere Ein-

1) Das latente Lichtbild, Halle 1913, S. 38 u. f.
2) Brit. Journ. Phot. 1925, S. 507.

wände gegen die Deutung durch Arens. Andererseits hält aber Slater Price auch die Regressionstheorie der Solarisation für nicht zureichend, da er in der Verhinderung der Solarisation durch bromabsorbierende Agenzien kein experimentum crucis im Sinne Eders erblickt. Allerdings kann nicht bestritten werden, daß die Einzelheiten des Regressionsvorganges, die Art, wie die Inaktivierung des Silbers an der Oberfläche bei erweiterter Bromabspaltung in der Gesamtheit des Kornes zustandekommt, sich noch unserer Kenntnis entziehen und es ist gut, daß hierauf auch Slater Price erneut aufmerksam macht. Unsere ungenügende Kenntnis dieser Einzelheiten scheint mir aber kein Grund zu sein, die Tatsache eines regressiven Vorganges überhaupt abzulehnen. Seit wir gelernt haben, bei manchen photographischen Vorgängen mehr topographisch als rein chemisch zu denken, gehen wir in der Forderung eines sinnlich leicht vorstellbaren Vorganges vielleicht oft auch zu weit und bedenken nicht, daß uns viele rein chemische oder physikalische Vorgänge auch nur in ihrem Endeffekt, nicht aber in ihrem Werdegang, genauer bekannt sind, ohne daß wir sie deshalb bestreiten.

An einer anderen Stelle[1]) schreibt Slater Price zu der neuerdings aufgetauchten Anschauung, daß die Solarisation ein bloßes Entwicklungsphänomen sei:

„Allerdings behaupten Scheffers[2]) und Meidinger[3]), daß die Solarisation ein bloßer Entwicklungseffekt sei; aber Lüppo-Cramer[4]) unterwirft ihre Versuche einer scharfen Kritik und tut überzeugend dar, daß die Data über photographische Vorgänge, die bisher gewonnen wurden und von denen jene Autoren sehr wenig Notiz nehmen, gegen ihre Ideen sprechen.“

Durch zahlreiche Untersuchungen ist festgestellt worden, daß solarisierend belichtete Bilder durch Nachbehandlung mit einem Oxydationsmittel (Salpetersäure, Chromsäure, Persulfat) „normal entwickelbar“ werden, so daß nun nicht mehr ein Solarisationspositiv, sondern wieder ein normales Negativ entsteht. Das direkt sichtbare Bild bleibt dabei bestehen[5]). Diese Umwandlung des Bildes

1) Phot. Journ. 1925, S. 310.

2) Z. f. Physik 1923, **20**, S. 109.

3) Phot. Industrie 1924, S. 1084; Z. f. physikal. Chem. 1924, **114**, S. 89.

4) Z. f. Physik 1924, **29**, S. 387.

5) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1902, S. 694; später genaueres Phot. Ind. 1924, Nr. 34.

wurde zuerst meist so gedeutet, daß die nicht entwickelbare Substanz des solarisierten Bildes durch die Oxydationsmittel in eine andere Substanz übergeführt werde, die wieder entwickelbar sei. Daß die Verhältnisse auch hier ohne verschiedene Substanzen chemisch verschiedener Zusammensetzung erklärt werden können, zeigte der Verfasser in folgendem Versuche[1]).

Man belichte Trockenplatten etwa 20 Minuten lang bei hellem Tageslichte unter dem Jones-Plate-Tester. Man hebt die eine Platte (a) vorläufig auf und badet die andere (b) 15 Minuten lang in der von Eder[2]) für diesen Zweck angegebenen Chromsäuremischung, wäscht darauf gründlich und entwickelt beide Platten nebeneinander in Metolsoda. Platte a schwärzt sich bald und zeigt schon nach zwei Minuten ein ziemlich kräftiges Solarisationsbild. Sie wurde noch weitere zwei Minuten lang entwickelt und gab dann ein gutes kontrastreiches Umkehrungsbild von Feld 1 bis 22. Nach gleicher Entwicklungsdauer von vier Minuten läßt die mit Chromsäure behandelte Platte b erst den *Beginn* einer Hervorrufung erkennen. Die Entwicklung dieser Platte wurde 15 Minuten lang ausgedehnt. Platte b zeigte von Feld 1 bis 12 noch das solarisierte, von 13 bis 23 dagegen ein normales Bild, d. h. die Felder von 13 bis 23 sind wieder dunkel auf hellerem Grunde. Zur Illustrierung dieses Vorganges brauche ich nur auf die von *Eder* a. a. O. veröffentlichten Skalenbilder hinzuweisen, die die partielle Aufhebung der Solarisation in ähnlicher Weise zeigen.

W. P. J.

Die Aufhebung der Solarisation hat also im vorliegenden Falle nur in dem schwächer belichteten Teile des Bildes stattgefunden, während die stärker solarisierend belichteten Partien als solche erhalten blieben. Vergleicht man nun die Felder von 13 bis 23 auf den beiden Platten unabhängig von deren Umgebung, um Kontrastwirkungen zu vermeiden, so ergibt sich aufs deutlichste, daß hier von einer Umwandlung der „Substanz des solarisierten Bildes“ in eine andere „leichter reduzierbare“ *gar keine Rede sein kann.* Schon die für Platte b erforderliche viel längere Entwicklungsdauer, die auch von *Eder* erwähnt wird, schließt jene Deutung eigentlich schon aus. Trotz der längeren Hervorrufungsdauer bei b (15 Min. gegenüber 4 Min.) zeigt sich, daß die Felder 13 bis 23 bei der Platte a noch *erheblich stärker gedeckt* sind als bei b. Die *Umkehrung* „vom Positiv ins Negativ“ kommt vielmehr

1) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle, 1911, S. 35.

2) Eders Jahrb. f. 1903, S. 23).

offenbar nur dadurch zustande, daß der Grund des Bildes, d. h. der am wenigsten vom Lichte getroffene Teil der Platte infolge der Behandlung mit Chromsäure seine leichte Entwickelbarkeit eingebüßt hat, so daß die Zahlen hier allerdings dunkel auf hellerem Grunde erscheinen.

Im Prinzip dieselbe Erscheinung erhält man bei noch erheblich weiter getriebener Solarisation; die Verhältnisse ändern sich auch nur scheinbar, wenn man eine noch kräftiger oxydierende Lösung, wie z. B. die von Eder angegebene Chromsäure-Salpetersäuremischung bei nicht allzuweit getriebener Solarisation verwendet. In diesem Falle kann man bei genügend langer Entwicklungsdauer eine vollständige „Umkehrung“ des Solarisationsbildes in das normale erzielen, wie dies aus Eders Abbildung 7 a. a. O. hervorgeht. Hier sind aber, um leidlich gedeckte normale Bilder zu erhalten, recht lange Entwicklungszeiten erforderlich. H. Weiß[1]) brauchte bei seinen Versuchen in diesem Falle 40 Minuten lang; ich selbst mußte nach $^1/_4$ stündiger Behandlung des stark solarisierend belichteten Bildes mit Chromsäure-Salpetersäuremischung über eine Stunde lang in Metolsoda entwickeln, um kräftig geschwärzte normale Bilder zu erhalten. Es handelt sich hierbei also niemals um eine leichtere Reduzierbarkeit der veränderten Substanz des solarisierten Bildes, sondern die Solarisationsbilder sind nach der Behandlung mit Chromsäure unter allen Umständen bedeutend schwerer reduzierbar. Durch die Einwirkung des Oxydationsmittels haben aber stets die schwächer belichteten Teile des Bildes ihre Entwickelbarkeit fast völlig verloren und somit müssen „normale“ Bilder zustande kommen[2]).

1) H. Weiß, Zeitschr. f. physikal. Chemie, Bd. LIV (1906) S. 341.

2) Die Angabe von Arens (a. a. O. S. 349 ff.), daß bei Anwendung verdünnterer Chromsäurelösung zuerst ein Stadium eintrete, in dem die Entwickelbarkeit des Solarisationsbildes erhöht werde, konnte ich nicht bestätigt finden, womit ich aber nicht sagen will, daß ich seine Befunde bezweifle. Arens erklärt seinen Befund durch ein „aufrauhendes Anätzen“ des Keimsilbers, also in derselben Weise, wie Lüppo-Cramer die Verschleierung durch Säuren usw. als „Schleierkeim-Anätzung“ bezeichnete (Phot. Industrie 1914 Nr. 10). Übrigens hat Arens die oben beschriebenen Ergebnisse bei der Einwirkung stärkerer Chromsäuremischung bestätigt. Vielleicht steht mit dem zuerst erwähnten Befunde von Arens folgende von mir sehr oft beobachtete Erscheinung im Zusammenhang. Befreit man hochgereifte Bromsilberschichten durch Chromsäuremischung von ihren Reifungsreduktionskeimen und belichtet sie dann normal neben den ursprünglichen Platten, so erscheint auf den entsilberten Platten das Bild oft ganz bedeutend eher als auf der Kontrollplatte, von der es dann aber weit überholt wird. Mög-

Es ergibt sich also, daß die Aufhebung der Solarisation durch oxydierende Agenzien nicht dadurch erklärt werden kann, daß das Solarisationsprodukt zu einem leichter reduzierbaren Körper oxydiert wird. Vielmehr entfernt das Oxydationsmittel mehr oder weniger weitgehend die weniger fest adsorbierten Anteile des Silbers im Photobromid, wobei aber ein Teil stets unlöslich fest adsorbiert bzw. okkludiert bleibt. Dieses vom löslichen Silber befreite Photobromid ist erheblich schwerer reduzierbar als vor der Behandlung mit Oxydationsmitteln; da aber die oxydierenden Agenzien die weniger belichteten Stellen am stärksten angreifen, so bleibt deren Entwicklung noch viel stärker zurück als die der stärker belichteten und somit muß es zur Entwicklung von „normalen" Bildern kommen.

Bei den bisherigen Versuchen war stets mit den üblichen organischen sulfithaltigen Entwicklern hervorgerufen worden. Da aber Sulfit als bromsilberlösendes Agens unter geeigneten Bedingungen als Keimbloßlegungsmittel den Hervorrufungsprozeß beeinflußt, so erschien es von Interesse, wie sich die mit Oxydationsmitteln behandelten solarisiert belichteten Schichten gegenüber der Entwicklung mit Eisenoxalat verhalten würden.

Es stellte sich hierbei heraus, daß durch Eisenoxalat überhaupt keine eigentliche Entwicklung erfolgt; selbst nach einstündiger Einwirkungsdauer war kaum eine Spur des Bildes hervorgerufen worden, während in Metolsoda schon nach wenigen Minuten die Entwicklung einsetzte. Badet man aber die mit Chromsäuremischung behandelte solarisierte Platte nach gründlichem Waschen zuerst eine Minute lang in einer 0,1%igen Jodkaliumlösung, so erfolgt auch in Eisenoxalat in wenigen Minuten die glatte Entwicklung eines nicht mehr umgekehrten Bildes.

Das Ausbleiben einer Entwicklung des mit Chromsäure behandelten Bildes durch Eisenoxalat gibt einerseits einen besonders augenfälligen Beweis dafür, daß die solarisiert belichteten Schichten nach der oxydativen Behandlung nicht etwa leichter reduziert werden, andererseits zeigt die Reaktion auf ein zwischengeschaltetes Jodsalzbad, daß nur die mangelnde Keimbloßlegung in dem sulfitfreien Eisenoxalat die Ursache des großen Unterschiedes gegenüber den sulfithaltigen Entwicklern sein wird.

---

licherweise beruht die Beobachtung von Arens bei den Solarisationsbildern auf dieser allerdings nur im Beginne der Hervorrufung auch nach durchaus normalen Belichtungen stattfindenden Entwicklungsbeschleunigung, die allerdings vielleicht durch eine Art Keimanätzung erklärt werden könnte.

Es wurde gelegentlich dieser Versuche auch festgestellt, daß nach der oxydativen Behandlung einer solarisierten Platte die Einwirkung eines Jodkaliumbades sich auch dann in einer starken Entwicklungsbeschleunigung äußert, wenn nachher in Metolsoda entwickelt wurde, während die entwicklungsbeschleunigende Wirkung der Keimbloßlegung durch Jodsalz, der sogen. Lainer-Effekt (s. S. 527, 533) unter den normalen Umständen nur dann auftritt, wenn keine eigentlichen Rapidentwickler verwendet werden[1]). Es ist wohl ohne weiteres verständlich, daß nach der völligen Entfernung der „freien“ Silberkeime die Bloßlegung der okkludierten Keime eine stärkere Wirkung hat, als wenn die ursprünglich am meisten aktiven Belichtungskeime noch vorhanden sind.

Es wurde schon gelegentlich der Versuche über die Beschleunigung der Entwicklung durch Jodkalium (S. 531, Phot. Korr. 1912, S. 263) erwähnt, daß auch das Verhalten solarisierter Schichten gegenüber Jodsalzlösungen mit meiner Erklärung übereinstimmt, wonach infolge Überführung des Bromsilbers in Jodsilber die von dem solarisiert belichteten Bromsilber fest eingeschlossenen Silberamikronen freigelegt und damit der Entwicklung wieder zugänglich gemacht werden.

Es lag die Vermutung nahe, daß auch die bei der Aufhebung der Solarisation durch Bromsilberlösungsmittel eintretende normale Entwicklung auf jene Keimbloßlegung zurückzuführen sei. Bei der physikalischen Entwicklung nach vollständigem primären Fixieren solarisierter (grobkörniger) Schichten tritt bekanntlich das normale nicht umgekehrte Bild auf. Die Aufhebung der Umkehrung durch partielles Fixieren wurde zuerst von L. Vidal[2]) beobachtet und konnte wohl auch so gedeutet werden, daß bei der nicht durchgreifenden Behandlung der solarisierten Platten mit Thiosulfat die Entwickelbarkeit in den oberen Schichten ganz aufgehoben sei und dadurch mehr die tieferen Kornschichten, in denen noch vielleicht ein normales Bild sich befinden könnte, zur Reduktion herangezogen würden.

Um festzustellen, ob bei der Umkehrung solarisierter Schichten durch partielle Fixierung eine nach der Schichtdicke zu topographisch differenzierte Umwandlung wirklich eine so große Rolle spiele, wurden hochempfindliche Bromsilberschichten auf dünner Filmunterlage im Jones-Sensitometer bei Tageslicht stark solari-

1) Photogr. Korr. 1912, S. 262. Dieses Buch, S. 532.
2) Bull. Soc. Franc. 1898, S. 282.

sierend, zum Teil von der Schichtseite, zum Teil von der Filmseite aus, belichtet. Es zeigte sich dann zunächst, daß die Solarisation in beiden Fällen gleich weit gegangen war, nämlich bis 15°. Bei der großen Lichtmenge spielt es also praktisch überhaupt keine Rolle mehr, ob von der Schichtseite oder von der Rückseite aus belichtet wurde.

Wurden die solarisiert belichteten Schichten fünf Minuten lang in 1%iger Thiosulfatlösung gebadet und nach dem Waschen in Metolsoda 1½ Minuten lang entwickelt, so erschien die Umkehrung vollständig aufgehoben und es zeigte sich auch kein Unterschied, ob die Belichtung von der Schichtseite oder von hinten aus erfolgt war. Die Wiederumkehrung solarisierter Schichten durch partielle Fixierung kann also nicht auf einen verschiedenen Zustand der verschiedenen Schichtlagen nach Oberfläche und Tiefe zurückgeführt werden, sondern es handelt sich um einen in den verschiedenen Schichtlagen nicht wesentlich verschiedenen Eingriff des Thiosulfates auf die belichteten Bromsilberkörner. Offenbar beruht diese Wirkung auf der Keimbloßlegung.

Auch nach der Behandlung mit Rhodanammonium (4—5 Min. lange Wirkung einer 5%igen Lösung) sowie mit Sulfit (10%ige Lösung von wasserfreiem Sulfit 20 Min. lang) konnten solarisiert belichtete Platten normal hervorgerufen werden.

Zu den strittigen Fragen auf dem Gebiete der Solarisationserscheinungen gehört die, ob das primär fixierte Bild auch der Solarisation zugänglich sei.

Während Kogelmann[1]), Homolka[2]) und Weiß[3]) keinerlei Umkehrung des primär fixierten Bildes konstatieren konnten, haben Sterry[4]) und Eder[5]) Umkehrungen des primär fixierten, also sekundär entwickelten Bildes erhalten. Lüppo-Cramer[6]) hatte zuerst bei zahlreichen Versuchen in dieser Richtung an hochempfindlichen Platten auch bei sehr weitgehenden Belichtungen niemals Umkehrungen nach dem primären Fixieren beobachtet, er-

1) F. Kogelmann, Isolierung d. Substanz des latenten photogr. Bildes, Graz 1894, S. 23 u. 24.

2) Phot. Korr. 1907, S. 168.

3) Zeitschr. physikal. Chem. Bd. LIV, S. 342.

4) Eders Jahrb. 1899, S. 289. The Photogr. Journal 1898, Bd. XXII. S. 264.

5) J. M. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 293.

6) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 149.

hielt aber später[1]) Umkehrungserscheinungen beim sekundären Entwickeln gerade solcher feinkörnigen Schichten, die bei der normalen Hervorrufungsmethode außerordentlich schwer, d. h. unvollkommen solarisierten. Auf Grund weiterer Untersuchungen[2]) hielt ich die gerade nur in einem bestimmten physikalischen Entwickler beobachtete Umkehrung nach dem primären Fixieren auf wenig gereiften Schichten für eine nur scheinbare, die durch die Art des Silberniederschlages vorgetäuscht werde. Auch Angaben Eders[3]) deuteten darauf hin, daß die Umkehrungserscheinungen, die er nach dem Fixieren auf Bromsilber-Kollodium erhielt, nicht ganz normal zu verlaufen scheinen. Eder sagt hierüber u. a.: „Das Natriumthiosulfat vermag also beim primären Fixieren des latenten Lichtbildes bald ein solarisiertes Lichtbild zur normalen Entwicklung zu bringen oder auch das normale latente Bild zur solarisierten Entwicklung zu veranlassen; es gelang mir aber nicht, in diesen Prozessen eine Gesetzmäßigkeit zu finden, da sie nicht regelmäßig verlaufen.“

Spätere Untersuchungen von Lüppo-Cramer[4]) hatten das Ergebnis, daß auf bestimmten feinkörnigen Bromsilberdiapositivplatten nicht nur eine unzweifelhafte Umkehrung nach dem primären Fixieren eintritt, sondern daß diese auch in quantitativer Beziehung genau so verläuft wie die Solarisation vor dem Fixieren bei gleicher physikalischer Hervorrufung. Man kann hiernach nicht mehr das Verhalten dieser Schichten als Ausnahmefall ansehen, sondern muß vielmehr annehmen, daß umgekehrt das Ausbleiben der Solarisation nach dem primären Fixieren auf den hochempfindlichen Schichten auf eine sekundäre Ursache zurückzuführen ist. Das Produkt der solarisierenden Belichtung wird als solches von dem Fixiermittel anscheinend überhaupt nicht merklich verändert. Auf den grobkörnigen Schichten (oder vielleicht auch auf Emulsionen mit feinerem Korn, aber anderer innerer Struktur) finden sich aber im Innern der Körner noch Keime, die bei der Fixierung bloßgelegt werden und die dann auslösend auf die physikalische Entwicklung wirken, was zu einem normalen, d. h. nicht mehr umgekehrten Bilde führt. Bei feinkörnigen Schichten sind dagegen im allgemeinen verständlicherweise viel weniger Keime im Korninnern vorhanden, so

1) Phot. Korr. 1906, S. 439.
2) Phot. Wochenbl. 1909, S. 303.
3) Eder, Photochemie, S. 293, Fußnote.
4) Phot. Industrie 1917, Nr. 35 u. 37.

daß das ursprüngliche Solarisationsbild durch eine beim Fixieren erfolgende Bloßlegung von Keimen im Innern und eine darauffolgende Verstärkung bei der Entwicklung nicht überdeckt wird.

Für den Eintritt der normalen Solarisation ist weniger die Korngröße als solche entscheidend als vielmehr die innere Struktur des Kornes, gleichzeitig aber auch die Art der Entwicklung. So geben relativ feinkörnige Bromsilberkollodiumtrockenplatten[1]) ganz besonders leicht Solarisation und die ebenfalls feinkörnigen Schichten aus peptisiertem Bromsilbergel[2]) liefern die Erscheinung bis in das Gebiet der zweiten Umkehrung in ganz einzig dastehender Prägnanz, in beiden Fällen bei gewöhnlicher chemischer Entwicklung. Andererseits liefern auch feinkörnige Bromsilberdiapositivplatten, die bei gewöhnlicher Entwicklung nur unvollkommene Solarisationsbilder ergeben, oft gute Umkehrungen, wenn man sie (primär) physikalisch hervorruft, oder aber auch, wenn man die chemische Entwicklung sehr langsam gestaltet und rechtzeitig unterbricht. Auch die zweite Periode der Solarisation beobachtet man auf manchen Sorten gewöhnlicher Trockenplatten schon nach relativ kurzen Belichtungen, wenn man mit stark verzögerten Entwicklern arbeitet und die Hervorrufung nicht zu lange fortsetzt.

In allen diesen Fällen handelt es sich offenbar hauptsächlich darum, daß die Entwicklung vorwiegend auf die Kornoberfläche beschränkt wird, an der das Solarisationsbild sich befindet, das aber leicht überdeckt wird, wenn die Hervorrufung auch durch Keime ausgelöst werden kann, die sich weiter im Innern des Kornes befinden. Es lehren auch diese Erscheinungen aufs neue, wie man bei photographischen Vorgängen vor allem auch die räumlichen Verhältnisse immer im Augen halten muß.

Bei der Entwicklung solarisiert belichteter gewöhnlicher Trockenplatten tritt bekanntlich zu Beginn der Hervorrufung zunächst das normale (nicht umgekehrte) Bild auf, das je nach der Geschwindigkeit der Entwicklung früher oder später in das Solarisationsbild umschlägt. Das Bild läßt sich in jenem ersten Stadium als „normales" fixieren[3]). Der Vergleich mit einer nur fixier-

1) Phot. Korr. 1910, S. 441; E. Stenger ebenda S. 443. Dieses Buch, S. 521.
2) Koll.-Zeitschr. Bd. XVI (1905), S. 160, dieses Buch S. 88 f.
3) Eders Handb. Bd. III. 5. Aufl. II. Teil, S. 827.

ten (d. h. nicht entwickelten), solarisiert belichteten Kontrollplatte zeigt hierbei deutlich, daß tatsächlich eine Reduktion auf den solarisiert belichteten Bildstellen eingetreten ist, wenn es auch, selbst bei verzögerter Entwicklung, nicht gelingt, jenem Bilde eine erhebliche Deckkraft zu erteilen.

Eine brauchbare Erklärung für das Auftreten des normalen Bildes im Beginne der Hervorrufung solarisierter Schichten ließ lange auf sich warten, doch führten meine Untersuchungen über die Schichten aus peptisiertem Bromsilbergel[1]) auf eine Deutung und weitere experimentelle Prüfung des Phänomens.

Wie besonders aus den von E. Stenger[2]) gelieferten Schwärzungskurven zu ersehen ist, sind jene Schichten außerordentlich gut geeignet, die Phänomene der Solarisation rein zum Ausdruck zu bringen. Bei der Entwicklung derartiger Schichten tritt nun aber niemals im Beginne der Hervorrufung das normale Bild auf, so daß man die Ursache jener Erscheinung in Bedingungen suchen muß, die wohl bei den gewöhnlichen handelsüblichen Trockenplatten, nicht aber bei dem peptisierten Gel vorliegen.

Eine mikroskopische Betrachtung des Kornes der peptisierten Bromsilberplatte läßt nun leicht erkennen, daß in diesen ein ganz gleichmäßig großes Korn vorhanden ist, während, wie schon oben erwähnt wurde, bei der Herstellung gewöhnlicher Trockenplatten von dem Fabrikanten bewußt oder unbewußt Körner verschiedenen Reifungsgrades erzeugt werden.

Es liegt nun der Gedanke nahe, daß die in einem niedrigeren Reifungsstadium befindlichen, im Durchschnitt wohl die kleineren Körner der gewöhnlichen Trockenplatten das normale Bild liefern, das zu Anfang der Entwicklung solarisierter Schichten vor dem Umschlagen in das Solarisationsbild aufzutreten pflegt. Die kleineren Körner sind eben noch nicht solarisiert und werden auch wegen ihrer größeren spezifischen Oberfläche rascher entwickelt als die größeren, sie können also im Anfang der Entwicklung bereits ein Bild liefern, ehe die Entwicklung des solarisierten Bildes in die Erscheinung tritt, das dann natürlich bald das schwache normale Bild überdeckt.

Die Richtigkeit dieser Überlegung geht aus Versuchen mit Platten hervor, die ich besonders zu diesem Zweck herstellte. Es

1) Phot. Korr. 1910, S. 443; S. auch dieses Buch S. 88.
2) Phot. Korr. 1910, S. 445.

wurde eine hochempfindliche Bromsilberemulsion möglichst gleichmäßigen Kornes mit 20 % einer sehr feinkörnigen für Diapositivplatten bestimmten Emulsion gemischt. Während die ungemischte grobkörnige Emulsion sehr ähnlich den Platten aus peptisiertem Bromsilbergel keine Spur von normaler Entwicklung nach solarisierender Belichtung erkennen ließ, ließ sich auf der gemischten Emulsion ein so kräftiges und sogar relativ gut graduiertes Bild erzielen, wie es nach meinen Erfahrungen auf Platten des Handels nach solarisierender Belichtung niemals zu erhalten ist. Bei längerer Entwicklung schlug natürlich auch hier das Bild in das solarisierte um, indem auch die langsamer entwickelnden groben Körner reduziert wurden. Man erkennt bei diesen Vergleichsversuchen auch deutlich, daß nur infolge des Vorhandenseins der Körner verschiedenen Reifungsgrades der „neutrale Zustand" bei der Solarisation so lange anhält. Eine glatte Umkehrung kann eben erst zustandekommen, wenn die Schwärzung der noch ein normales Bild liefernden Körner das Solarisationsbild nicht mehr verdeckt. Weil bei jener „ungemischten" Emulsion wie bei der aus peptisiertem Bromsilber jene Überdeckung durch das noch normale Bild weniger lichtempfindlicher Körner nicht eintritt, so fällt hier der Solarisationsast der Schwärzungskurve so viel steiler ab als bei den für die Zwecke der Praxis hergestellten Handelsplatten.

Da die Möglichkeit der normalen Entwicklung solarisierter Schichten schon zu allerhand Spekulationen über das Phänomen der Solarisation selbst benutzt wurde, so ist es nicht unwichtig, daß es sich hier nur um eine sekundäre Erscheinung handelt, die mit dem Problem der Solarisation an sich nichts zu tun hat.

Es wurde schon oben eine zweite Periode der Solarisation erwähnt, wie sie bereits 1842 Moser[1]) auf Daguerreotypplatten und 1880 der Astronom Janssen auf Trockenplatten beobachtete[2]). Lüppo-Cramer[3]) wandte einen kleinen Kunstgriff an, um noch weitere Perioden der Solarisation zu erhalten, indem er nämlich besonders dünn gegossene Platten zunächst diffus bis zur ersten Solarisation vorbelichtete und alsdann unter einer Skala weiter bestrahlte. Ich erhielt bei fortgesetzter Anwendung dieses Prinzips immer wieder neue Umkehrungsperioden und versuchte auch eine

1) Poggend. Ann. 1843, Bd. 58, S. 107.

2) Compt. rend. Juni 1880, Bd. 90, S. 1447 u. Bd. 91, S. 199. Moniteur de la Phot. 1880, S. 114. Beibl. zu d. Ann. d. Phys. u. Chem. 1880, S. 615.

3) Das latente Bild, Halle, 1911, S. 37.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Erklärung des Zustandekommens dieser Erscheinungen durch die lokal differenzierten Verhältnisse im Bromsilberkorn und die gleichzeitige Diffusion des Broms. Indessen sind diese höheren Umkehrungsperioden außerordentlich kompliziert und bedürfen wohl noch einer weiteren experimentellen Untersuchung.

Eine zweite Umkehrung scheint aber durchaus sichergestellt trotz der Einwände von H. Arens[1]). Daß auch die zweite Umkehrung nicht etwa auf eine bloße Täuschung durch die direkt sichtbare Schwärzung zurückzuführen ist, hob ich schon 1907 hervor[2]). Daß aber andererseits bei so außerordentlich komplizierten Vorgängen die Verschiedenartigkeit des Plattenmaterials wieder von der allergrößten Bedeutung ist, braucht kaum betont zu werden. Auch Arens hält die zweite Umkehrung, die Lüppo-Cramer und E. Stenger[3]) bei Platten aus peptisiertem Bromsilbergel erhielten, für real, glaubt aber, daß die besondere Art der Herstellung dieser Schichten wesentlich andere Bedingungen für den Eintritt der Erscheinung schaffe als die der gewöhnlichen Trockenplatten.

Besonders schöne zweite Umkehrungen zeigen Schichten aus synthetisch hergestelltem Photobromid[4]).

Über die Solarisation des Chlorsilbers siehe Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1915, S. 281.

Eine Periodizität der Solarisation, die aber mit der von Janssen beobachteten Periodizität nichts zu tun hat, will E. Englisch[5]) beobachtet haben. Eine progressiv belichtete Trockenplatte soll streifenweise heller und dunkler werden, da die Solarisation periodisch wachsen und sinken soll. Die Versuche wurden von V. Vojtech[6]) nachgeprüft und konnten von diesem nicht bestätigt werden. Eder äußert in einem Referate hierüber[7]) die Vermutung, daß die eigenartigen Befunde von Englisch darauf zurückzuführen sein könnten, daß das von Englisch verwendete Magnesiumband periodisch verschieden beschaffen war, was aber doch ein seltsamer Zufall gewesen wäre.

1) a. a. O. S. 360 u. f.
2) Photogr. Probleme, Halle 1907, S. 157.
3) Phot. Korr. 1910, S. 443 u. f.
4) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, S. 527; s. auch 1910, S. 22.
5) Eders Jahrb. 1902, S. 73.
6) Phot. Korr. 1904, S. 398.
7) Eders Jahrb. 1905, S. 387.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Zerozustand nennt Fr. Nipher[1]) den neutralen Zustand bei der Solarisation, in dem es möglich ist, auf einer bis in diesen Zustand hinein diffus vorbelichteten Platte ein direktes Positiv zu erhalten. Doch entstehen hierbei meist dichte Schleier[2]) und oft auch nur Zwittergebilde. Verhältnismäßig recht gute „Zeroplatten" kann man sich dagegen verschaffen, wenn man besonders leicht solarisierende Schichten der oben S. 591 angegebenen Art verwendet. Auch die Photobromidschichten kann man hiermit vergleichen (S. 200 u. f.).

Der Herschel-Effekt.

Die größere Tendenz der weniger brechbaren Strahlen des Spektrums, den normalen photochemischen Prozeß umzukehren, wurde schon oben gelegentlich der Besprechung der Poitevinschen Photochromie (S. 183 u. f.) berührt. Mit dem speziellen Namen Herschel-Effekt hat man seit einigen Jahren die Solarisation im roten Lichte bezeichnet. Eine eingehende Schilderung dieses Phänomens findet man in meinem Buche „Das latente Bild", in dem auch die hierhingehörigen Arbeiten von Villard, Millochau, sowie Schaum, Volmer u. a. besprochen werden. Eine neuere Arbeit liegt vor von K. Schaum und Erich Langerhanß[3]). H. Arens[4]) erklärt den Herschel-Effekt für eine Desensibilisationserscheinung durch KBr im roten Lichte. Über den Villard-Effekt bei Vorbestrahlung mit Röntgenstrahlen liegt noch eine ältere Arbeit von Lüppo-Cramer vor[5]); ferner über Villard- und Clayden-Effekt (Phot. Korr. 1920, S. 181). Über Herschel-Effekt und Desensibilisierung s. S. 710.

Die Albertsche, die Sabatiersche Umkehrung und die Pseudosolarisation werden an anderen Stellen dieses Buches besprochen.

Eine ausgezeichnete Arbeit von E. Stenger[6]) „Herstellung von Duplikatnegativen usw." zieht auch die praktische Bedeutung der Umkehrungsphänomene in den Bereich ihrer Betrachtungen.

1) Eders Jahrb. 1901, S. 609.
2) Neuhauss, Eders Jahrb. 1901, S. 609.
3) Zeitschr. wiss. Photogr. Bd. 25 (1924) S. 1.
4) a. a. O. S. 379.
5) Phot. Korr. 1909, S. 339.
6) Zeitschr. f. Reprod.-Technik 1910 u. f.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Der Clayden-Effekt.

Im Jahre 1899 beobachtete A. W. Clayden [1]) bei photographischen Aufnahmen des Blitzes, daß oft einzelne Seitenäste der hellen Blitzstrahlen scheinbar „schwarz“ waren, indem das Negativ diese Äste hell statt dunkel wiedergab. Man bezeichnet seitdem diese inzwischen mehrfach wieder beobachtete und diskutierte Erscheinung als „schwarze Blitze“ oder „Clayden-Effekt“.

Man suchte die Erklärung des seltsamen Phänomens zuerst in der Solarisation, doch zeigten die Versuche von R. W. Wood in Wisconsin[2]), daß man es bei dem Clayden-Effekt in keiner Weise mit einer Überexposition, sondern im Gegenteil mit außerordentlich kurzen Belichtungen zu tun hat. Wood erhielt die schwarzen Blitze auch bei elektrischen Entladungen und selbst mit Bogenlicht, wenn er durch sinnreich konstruierte schnell rotierende Sektoren eine künstliche Lichtlinie schaffte, die stets nur einen außerordentlich kurzen Moment ($^1/_{50000}$ Sekunde)[3]) aufleuchtete. Wurden nach einer derartig kurzen Belichtung die Platten dem diffusen Lichte einen kurzen Moment ausgesetzt, so entstanden bei der Entwicklung des Negativs jedesmal die Funken hell auf dunklem Grunde. „Das heißt, daß durch die kurze Vorbelichtung die Platte weniger empfindlich für Licht geworden ist.“ „So ist (nach Eder) nicht bloß eine Erklärung der so rätselhaften dunklen Blitze gefunden, sondern es ist auch ein für die Theorie des latenten Bildes höchst merkwürdiges neues, den Photographen angehendes Ergebnis gewonnen, welches etwa so anzusprechen ist: Die erste Belichtung macht eine Trockenplatte unempfindlich. Diese Wirkung dauert nur den sehr kleinen Zeitraum von $^1/_{50000}$ Sekunde hindurch. Von hier an nimmt bei weiterer Belichtung die Intensität des latenten Bildes zu und steigt kontinuierlich an, bis die auch sonst schon bekannte, durch Überbelichtung eintretende Ab- und Zunahme derselben beginnt“[4]). „Sollte“, schrieb ferner damals Eder[5]), diese Beobachtung von anderen Forschern bestätigt wer-

1) Eders Jahrb. 1900, S. 532.

2) Nature. Bd. XLI; zitiert nach Eders Jahrbuch 1901, S. 610.

3) In einer späteren Abhandlung (The Astrophysical Journal, Bd. XVII, 1903, S. 361), gibt Wood an, daß schon Lichtstöße von $^1/_{10000}$ Sekunde an den Beginn der Umkehrung erkennen lassen.

4) Eders Jahrbuch 1901, S. 610.

5) Eders Jahrbuch 1900, S. 532.

den, so würden wir am Anfang eines ganz neuen Kapitels der photographischen Wirkung des Lichtes stehen."

Die Erscheinung selbst ist inzwischen mehrfach bestätigt worden, nicht nur bei Beobachtungen über den natürlichen Blitz[1]), sondern auch bei anderen ähnlich intensiven aber kurz dauernden Lichtquellen. So berichtet F. H. Glew in London in einer Abhandlung „Anwendung von drahtlosen elektrischen Wellen zur Inbetriebsetzung photographischer Apparate und zu Blitzaufnahmen bei Tageslicht"[2]) über Versuche, die jene von Wood bestätigen. Glew bemühte sich auch vergeblich, den eigentümlichen Umkehrungseffekt mit „gewöhnlichem" Lichte zu erzielen und schließt daher: „Möglicherweise beruht diese Eigentümlichkeit auf elektrischen Entladungen oder anderen Begleiterscheinungen des Blitzes und ist ganz verschieden von der gewöhnlichen photographischen Arbeit." Als besonders interessant möchte ich noch registrieren, daß Walter[3]) unter Anwendung des Clayden-Effektes sogar photographische Aufnahmen von Gegenständen als direkte Positive erzielte. „Man hat zu diesem Zwecke die Aufnahmen in einem völlig verdunkelten Zimmer vorzunehmen und die aufzunehmenden Gegenstände nur mit einem einzigen, möglichst großen Funken einer großen Leidener Flasche zu belichten, worauf schließlich die aus der Kassette genommene Platte wieder einer kurzen Nachbelichtung zu unterwerfen ist." (Walter a. a. O.)

Da man anfänglich den Clayden-Effekt nur bei elektrischen Funken erhalten hatte, versuchte Wood, das Licht der elektrischen Funken spektral zu zerlegen. Die Umkehrung zeigte sich aber in allen Spektralteilen gleichmäßig, so daß man also nicht besondere, im Lichte des elektrischen Funkens etwa enthaltene Strahlen als wirksam dabei annehmen konnte. Als ausschlaggebender Faktor für den Clayden-Effekt stellte sich immer wieder heraus, daß die Belichtung außerordentlich kurz sein und eine

1) Siehe z. B. B. Walter. Annalen der Physik, Vierte Folge, Bd. XXVII, 1908, S. 93; Walter, „Über die Entstehungsweise des Blitzes". Jahrbuch der Hamburger wissenschaftlichen Anstalten, XX, 1903, S. 28; Photographisches Zentralblatt, Jahrg. VIII, Heft 18, S. 397. Sehr schöne schwarze Blitze zeigt auch eine nächtliche Gewitteraufnahme von Eder in Kitzbühel vom August 1907, die der Autor die Liebenswürdigkeit hatte, mir zu dedizieren.

2) The Photographic Journal, Bd. XXIII, S. 179, zitiert nach Eders Jahrbuch 1900, S. 354.

3) Photographisches Zentralblatt, Jahrg. VIII, Heft 18, S. 396.

diffuse Nachbelichtung (nicht Vorbelichtung!) erfolgen mußte, eine Bestätigung der schon von Clayden bei seinen Blitzaufnahmen gewonnenen Erfahrung, daß nicht die diffuse Beleuchtung beim Abwarten des Blitzes die Umkehrung zum „schwarzen Blitz" hervorruft, sondern „daß derselbe Betrag Himmelsschleier nach dem Auftreten des Blitzes diesen umkehrt". Übrigens ist in der Praxis der Blitzphotographie, wie Walter l. c. ausführt, der Clayden-Effekt als ein großer Übelstand zu bezeichnen, da nicht immer schwarze Blitze entstehen, sondern manchmal der auf der Platte glücklich eingefangene Blitz durch die diffuse Nachbelichtung eines anderen stärkeren einfach verwischt wird.

Der Clayden-Effekt wurde von Precht[1]) auf eine Gerbungswirkung des bei der intensiven Belichtung des Blitzes abgespaltenen Broms auf die Gelatine zu deuten versucht. Die Erklärung erwies sich jedoch wie jede Annahme einer Gerbewirkung des Broms bei praktisch in Frage kommenden Belichtungsvorgängen als unzureichend. Der Verfasser studierte den Clayden-Effekt eingehend und fand nahe Beziehungen in den photographischen Wirkungen der Energie, die diesen Effekt hervorruft, zu denen der Röntgenstrahlen. Er legte deshalb seine Untersuchungen in ausführlicher Form nieder in seinem Buche: „Die Röntgenographie" Halle 1912), die E. Stenger gelegentlich nicht unzutreffend als „eine Monographie des Clayden-Effektes" bezeichnete und auf die hier verwiesen werden muß.

Als Clayden-Effekt wurde ursprünglich ausschließlich das Phänomen der „schwarzen Blitze" bezeichnet, d. h. die Umkehrungserscheinung, welche auftritt, wenn auf eine „blitzartige" Vorbelichtung eine Nachbelichtung mit „gewöhnlichem" Lichte folgt. Da sich jedoch herausgestellt hat, daß in dieser Versuchsanordnung die elektrische Entladung oder die kurze intensive oder auch intermittierende Lichtwirkung auch durch Röntgenstrahlen, durch ultraviolettes Licht, durch Radiumstrahlen sowie auch durch scherenden Druck ersetzt werden kann, ohne daß das Phänomen der Umkehrung durch eine nachfolgende gewöhnliche Lichtwirkung grundsätzlich geändert wird, so kann man auch diese Erscheinungen als Clayden-Effekt im weiteren Sinne bezeichnen. Alle die genannten besonderen Energiearten sind ohne Anwendung irgendwelcher chemischer Agenzien durch Licht entwickelbar und scheinen sich dadurch zunächst als Folgen einer starken Zerstäubung des Bromsilbers zu kennzeichnen, das infolge seiner Zersplitterung in kleinere Agregate eine größere spezifische Oberfläche erlangt hat. (Diese ursprüngliche Auffassung wurde später modifiziert. (S. S. 235 u. f.)

Die Entwicklung der latenten Bilder jener Energiearten durch Licht ist nun im weitgehendsten Maße unabhängig von einer Vorbelichtung mit gewöhnlichem Lichte, und diese Unabhängigkeit zeigt sich in auffälliger Weise auch dann, wenn man die latenten Bilder des Clayden-Effektes und seiner Varianten in gewöhnlicher Weise entwickelt. Hierfür liefern bereits die Untersuchungen Villards[2]) hinreichendes Material. Villard läßt auf seine X-Strahlenbilder bei mehreren Versuchen so große Mengen Licht nachher einwirken, daß er es zweifellos mit bereits

1) Arch. f. wiss. Photogr. Bd. II (1900) S. 121.
2) M. P. Villard, Les rayons X et la Photogr. (Paris 1900) S. 12.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

solarisierten Schichten zu tun gehabt hat, auch entwickelt er ohne Anstand die Bilder bei Licht und betont wiederholt, daß man die Lichtmenge ja nicht zu gering dosieren (sogar die Platte von beiden Seiten belichten) soll, während er hinwiederum die Exposition in den Röntgenstrahlen nicht ungewöhnlich groß bemißt.

Die weitgehende Unabhängigkeit der Wirkung der X-Strahlen von den gewöhnlichen photochemischen Vorgängen zeigt auch ein Versuch von P. H. Eykman,[1]) illustriert durch eine Röntgenaufnahme, die ein direktes Positiv zeigt. Die Platte wurde vorher längere Zeit dem Tageslichte ausgesetzt und nach der Aufnahme bei Tageslicht entwickelt. Diese Modifikation des Villardschen Versuches habe ich genauer studiert und gefunden, daß man sowohl vor wie nach der Röntgenbestrahlung die Platte bis zu mehreren Minuten dem vollen Tageslichte aussetzen kann, ohne daß die kurze, „normale" Bestrahlung mit Röntgenstrahlen dadurch vernichtet würde. Es wurden auf diese Weise vielmehr stets deutliche positive Bilder erhalten. Die Platte wurde dem vollen Tageslichte 1 Minute lang ausgesetzt, dann 10 Sekunden den Röntgenstrahlen exponiert, darauf wiederum 1 Minute lang ins Tageslicht gehalten, und dann entwickelt. Es spielt dabei auch keine Rolle, ob man bei dem üblichen Dunkelkammerlichte oder bei gelbem oder selbst bei Glühlicht entwickelt. Wenn man bedenkt, daß die in beiden Fällen der Belichtung bis weit in das Gebiet der Solarisation reichende photochemische Veränderung des Bromsilbers das Röntgenbild nicht zum Verschwinden bringt, das doch in chemischer Beziehung, d. h. was die rein quantitative Halogenabspaltung anlangt, gar nicht in Betracht kommen kann gegenüber den enormen chemischen Substanzänderungen, die das Bromsilber durch die beiden starken Belichtungen erfuhr, so gibt dies einen außerordentlich überzeugenden Beweis dafür, daß es sich bei der eigenartigen Veränderung durch die X-Strahlen um eine ganz wesentlich modifizierte Energieäußerung handeln muß. Jene Abart des Villardschen Phänomens erhält man im Prinzip anscheinend mit allen hochempfindlichen Platten des Handels, wenigstens gaben mir 14 verschiedene Marken das Phänomen, wenn auch mit recht verschiedener Prägnanz des Bildes. Diapositivplatten geben diese Variation, d. h. die in das Gebiet der Solarisation ragenden Erscheinungen wenig oder gar nicht, indem bei solchen Schichten meist nur eine gleichmäßige Schwärzung der ganzen Platte eintrat.

Wie die Wirkung der Röntgenstrahlen, zeigt sich auch die der intermittierenden Belichtung beim Clayden-Effekt in enormem Maße unabhängig von starken Vor- und Nachbelichtungen, was schon F. W. Glew[2]) beschreibt. Glew wandte Belichtungen von 1 bis 5 Minuten in 1 m Entfernung von einem Auerbrenner an, ohne daß seine kurzen Funkenbelichtungen von diesen gewaltigen Lichtmengen verdeckt wurden. Auch dies fand ich bei zahlreichen Versuchen bestätigt und beobachtete, daß sich auch hierbei hochempfindliche, leicht solarisierende Platten am besten eignen. Auch die Wirkung des nur diffusen Funkenlichtes sowie auch die der Becquerel-Strahlen (Radium-Bariumkarbonat; selbst Urannitrat hatte denselben Effekt!) verhält sich ganz ebenso. In allen Fällen erhielt ich auf hochempfindlichen Platten umgekehrte Bilder, selbst wenn ich bis zu 10 Minuten lang helles Tageslicht auf die Platte fallen ließ, nachdem die Bestrahlung mit jenen eigenartigen Energien stattgefunden hatte; auch übt eine vorherige lange Belichtung keinen im Prinzip schädigenden Einfluß auf das Phänomen aus.

---

1) Fortschr. a. d. Gebiete d. Röntgenstr., Bd. XIII, S. 300.

2) Eders Jahrb. f. 1900, S. 365.

Die umgekehrte Wirkung des Lichtes auf das latente Röntgenstrahlenbild, beim Clayden-Effekt usw. mit nachfolgender Entwicklung ist meistens als eine Verringerung der Lichtempfindlichkeit durch jene intermittierenden Energien gedeutet worden. Villard hingegen faßt die umgekehrte Wirkung als eine Vernichtung des ersten Eindruckes durch den zweiten auf, inden er aus der Ähnlichkeit mit dem Herschel-Effekt ganz allgemein auf eine Wesensgleichheit zu schließen scheint. In der Tat liegen hier die Verhältnisse recht kompliziert, wie aus folgendem hervorgeht.

Bestrahlt man eine Platte zu einem Teil mit Röntgenstrahlen und läßt dann vom Schwellenwert ansteigend gradatim verschiedene Lichtmengen auf die ganze Schicht einwirken, so zeigt sich nach der Entwicklung, daß erst bei einer bestimmten Lichtmenge der Umschlag vom Negativ ins Positiv erfolgt. Es geht daraus hervor, daß es sich nicht um eine einfache Verringerung der Empfindlichkeit der Platte durch die Röntgenstrahlenenergie handeln kann. Vergleicht man die Skalen der Schwärzungen indessen mit der nur von der Röntgenstrahlenenergie veränderten Schicht, so sieht man ebenso überzeugend, daß auch keine Verringerung oder gar Vernichtung der Röntgenstrahlenwirkung durch die Belichtung stattgefunden haben kann.

Die Erscheinung, daß erst bei einer bestimmten Lichtmenge die Umkehrung erfolgt, findet sich wieder bei den Woodschen Versuchen, auch konstatierte B. Walter[1]) beim Clayden-Effekt analoge Verhältnisse. Endlich fand ich (bei Versuchen im Scheiner-Sensitometer), daß auch die Wirkung des scherenden Druckes[2]) erst bei einer bestimmten Lichtmenge sich als „Umkehrung" äußert. Der Einfluß der physikalischen Veränderungen des Bromsilbers auf den Entwicklungsvorgang ist also ziemlich verwickelt, was aber eigentlich nicht überraschen kann, wenn man sich vergegenwärtigt, inwiefern hier wesentlich andere Verhältnisse vorliegen als bei den gewöhnlichen Umkehrungserscheinungen. Durch die „Zerstäubung" bzw. die feinere Keimverteilung s. S. 239 u. f.) wird ein Bromsilber gebildet, welches zweifellos eine größere spezifische Oberfläche, wahrscheinlich eine ganz andere Struktur, sicherlich aber eine beträchtlich andere Schwärzungskurve haben wird als die ursprüngliche. Auf den Bildern, die bei der Entwicklung des Clayden-Effektes in die Erscheinung treten, haben wir nun aber ja stets mit zwei verschiedenen Bildern zu tun, nämlich 1. mit demjenigen, das allein durch gewöhnliches Licht entstand und 2. demjenigen, das sich aus der Wirkung der Nachbelichtung auf die zerstäubten Bildteile ergibt. Erst die Differenz dieser beiden Bilder ist das, was wir als Clayden-Effekt bezeichnen. Nun können Bromsilberkörner verschiedener Struktur eine total verschiedene Schwärzungskurve liefern,

---

1) Ann. d. Physik, IV. Folge, Bd. 27, S. 93 (1908).

2) Über die entwickelbaren Druckeinwirkungen auf die photographische Emulsion veröffentlichte neuerdings Peter Wulff (Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 23 [1925] S. 145) eine interessante Untersuchung, die dieses Phänomen in einem neuen Lichte erscheinen läßt. Nach den Versuchen von Wulff, die durch ausgezeichnete Mikrophotogramme belegt werden, handelt es sich bei der latenten Druckwirkung um die Vereinigung eines Oberflächeneffektes, der durch Scherung erzeugt wird und die Entwicklungsfähigkeit des Halogensilberkornes begünstigt, mit einem Tiefeneffekt, der durch den Druck erzeugt wird und sich im Sinne einer Desensibilisierung der Halogensilberkörner bemerkbar macht.

Über die Vermeidung der Druckschleier-Entwicklung durch Zusatz von Jodkalium zum Entwickler schrieb Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1914, S. 361.

was sich z. B. in ganz besonders auffallender Weise auf meinen Platten aus peptisiertem Bromsilbergel und der von E. Stenger[1]) hierzu gemessenen Schwärzungskurve im Vergleich zu der gewöhnlicher Handelsplatten zeigt. Zumal der Eintritt der Solarisation ist in ganz erheblichem Maße an die Kornstruktur gebunden und gerade in diesem Gebiete zeigen sich auch die Unterschiede in den beiden Schwärzungskurven, die den Clayden-Effekt im Stadium einer vorgerückteren Belichtung zusammen ausmachen. Diese Verhältnisse habe ich in einer ausführlichen Abhandlung[2]) beschrieben. Es ergab sich hier, daß bei den durch Röntgen- und Radiumstrahlen oder auch Funkenlicht veränderten Schichten viel leichter die Solarisation auftritt als bei den ursprünglichen Schichten nach einer bloßen Vorbestrahlung mit gewöhnlichem Lichte, so daß die Differenz zweier solcher Bilder auf einer Platte nebeneinander ziemlich groß wird und damit die Ursache zu kontrastreichen Bildern geben kann. Auch durch das Verhalten von Halogenabsorptionsmitteln zeigen sich die in einem nicht allzu frühen Stadium der Belichtung in die Erscheinung tretenden Clayden-Effekte als die Folgen einer modifizierten Solarisation. Die voneinnader abweichenden Schwärzungskurven der beiden Bilder des Clayden-Effektes und seiner Varianten in einem weiter fortgeschrittenen Belichtungsstadium lassen es nun ohne Schwierigkeit verständlich erscheinen, daß auch schon in einem früheren Stadium der Gesamtbestrahlung die Unterschiede in der Gradation der Bilder sich bemerkbar machen und damit den sich als solarisationsartige Umkehrung äußernden Clayden-Effekt schon bei sehr kurzen Belichtungen liefern können. Mit diesen Verhältnissen suchte Lüppo-Cramer (Phot. Korr. 1920, Juniheft) auch die bekannten Abweichungen von der Reziprozitätsregel zu erklären.

Max Volmer und K. Schaum[3]) untersuchten die progressiven und regressiven Vorgänge, wie sie oben besprochen wurden. Verschiedene Agenzien, (Druck, Röntgenstrahlen, Funkenlicht, gewöhnliches Licht) bedingen nach den genannten Forschern eine verschieden starke Anreicherung der entwicklungsfähigen Substanz des latenten Bildes, was in dem verschiedenen Steilheitsgrad und in der verschiedenen Höhe der Maxima der Schwärzungskurven zum Ausdruck kommt. Die Anomalie, die bei der Summation von Wirkungen zweier verschiedener Agenzien auftritt, ist um so größer, je verschiedener die Schwärzungskurven der betr. Agenzien gestaltet sind. Gleiche latente Schwärzungen gebende Wirkungen, die durch verschiedene Agenzien erhalten werden, liefern bei gleicher Nachbelichtung dann die geringste latente Schwärzung, wenn die Schwärzungskurve für die beiden Agenzien die größte Verschiedenheit zeigen. Ultrarote Strahlen vermögen sowohl die nicht entwicklungsfähige Substanz des solarisierten Bildes wie auch diese in das ursprüngliche Halogensilber zurück zu verwandeln. Der Mechanismus des photochemischen Vorganges an Halogensilberschichten läßt sich am besten interpretieren durch das Schema $A \rightleftarrows B \rightleftarrows C$, in dem A Halogensilber, B entwicklungsfähige Substanz und C nicht entwicklungsfähige (solarisierte) Substanz bedeuten. Der Herschel-Effekt beruht auf Begünstigung des Teilprozesses $B \rightarrow A$, der Ritter-Effekt (im weiteren Sinne) auf Begünstigung des Teilprozesses $C \rightarrow B$, der Clayden-

1) Phot. Korr. 1910, S. 443.
2) Phot. Korr. 1910, S. 181.
3) Referiert nach Eders Jahrb. f. 1915—1920, S. 280.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Effekt auf Begünstigung des Teilprozesses B → C. (Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 14, S. 1; Chem. Zentralbl. 1914, Bd. II, S. 748).

Vergl. auch die Dissertation von Max Volmer: Photographische Umkehrungserscheinungen, Leipzig 1910.

Auch H. Arens, dessen Solarisationshypothesese oben S. 586 von Eder besprochen wurde, hat sich mit der Untersuchung des Clayden-Effektes befaßt. Er stellt zwar sowohl den Clayden- wie den Villard-Effekt in eine Reihe mit der Solarisation, die er auf eine Koagulation des Ag zurückführt, läßt aber in seinen Ausführungen auf S. 373 a. a. O. erkennen, daß er in manchen Punkten mit Lüppo-Cramer übereinstimmt. Auch Arens nimmt nämlich an, daß die Röntgenstrahlen ein feineres Keimsilber erzeugen als der Lichtstrahl und versucht im Gegensatz zu der mehr rein chemischen oben wiedergegebenen Deutung der Effekte durch Volmer und Schaum die Unterschiede auf die topographisch differenzierte Keimbildung zurückzuführen.

Überexposition und Halogenabsorptionsmittel.

Die zahlreichen theoretischen Probleme, die uns die Photographie bietet, haben einen erstaunlich kleinen Kreis von Interessenten. Man beobachtet aber häufig auch in unserm Fache, daß ein wissenschaftlich längst erkanntes Prinzip auch ein lebhaftes Interesse erweckt, sobald die geringste, auch nur scheinbare praktische Anwendungsmöglichkeit besteht. Dies zeigte sich im Jahre 1911 bei der „Entdeckung" der Wirkung eines uralten Prinzips mit einem vermeintlich neuen Mittel und einer nur scheinbar praktischen Verwendungsmöglichkeit.

In einer Sitzung der Royal Photographic Society in London[1]) berichtete Sanger Shepherd über ein neues Mittel gegen die Solarisation. Nach Versuchen von Caldwell sollten die Salze des Hydrazins geeignet sein, in ganz auffallender Weise gegen die Solarisation zu wirken.

Weder in dem Berichte selbst, noch in der daran sich anschließenden Diskussion wurde irgend ein Versuch berührt, der darauf hinausliefe, die vermeintlich staunenerregenden Wirkungen des Hydrazinsulfates mit denen der längst bekannten andern Substanzen zu vergleichen, die ebenfalls vermöge ihrer bromabsorbierenden Wirkung den Eintritt der Solarisation verhindern, wie dies auf S. 586 u. f. dieses Buches erörtert wurde.

Wie der Verfasser[2]) feststellte, wirkt das Hydrazinsulfat wie alle bromabsorbierenden Agenzien allerdings stark gegen die Umkehrung des Bildes, doch wird es darin weit übertroffen durch

1) Brit. Journ. of. Phot. 1911, S. 603.

2) Phot. Ind. 1911, Nr. 33.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

das Natriumnitrit. Praktisch ist aber weder die Imprägnierung mit Nitrit noch die mit Hydrazinsulfat von Bedeutung, da allerdings wohl eine Bildumkehrung durch sie verhindert wird, nicht aber das, was man in der Praxis als Überexposition bezeichnet und fürchtet. Es lag also durchaus kein Grund vor, von einer „Entdeckung von voraussichtlich weittragender Bedeutung“ und „ganz ungeahnten Eigenschaften der Hydrazinsalze“ zu reden.

Bei der Verwendung gewöhnlicher Entwickler macht sich die Wirkung einer Imprägnierung der Bromsilberschicht mit Halogenabsorptionsmitteln erst im Bereiche der wirklichen Solarisation bzw. des „neutralen Zustandes“ geltend, wie dies besonders deutlich aus den von Precht und Stenger[1]) gemessenen Schwärzungskurven an Platten hervorgeht, die mit Entwicklersubstanzen imprägniert waren. Es bekannten sich denn auch nach und nach alle Autoren zur der Ansicht, daß die mit Hydrazinsalzen imprägnierte „Hydraplatte“, die von der Paget Price Co. in den Handel gebracht wurde, sich gegenüber den gewöhnlichen Entwicklern leider genau so verhielte wie andere Platten, wenn es sich nicht um eine bis annähernd ins Gebiet der Solarisation reichende, d. h. etwa 1000fache Überexposition handelt, woran kaum jemand ein praktisches Interesse hat.

Nun wurde allerdings gleichzeitig mit der „Hydraplatte“ auch ein besonderer „Hydra-Entwickler“ empfohlen, nämlich das Phenylhydrazinbisulfit und es wurde hervorgehoben, daß dieser Entwickler ein „physikalischer“ sei. Lüppo-Cramer prüfte hieran anschließend die Hydra-Platten-Angelegenheit aufs neue[2]) und fand, daß das Penylhydrazinbisulfit als schwacher Entwickler eine ausgesprochene Kornoberflächentwicklung ausführt (s. S. 371 dieses Buches). E. Stenger[3]) machte dann darauf aufmerksam, daß man die Entwicklung stark überexponierter Platten mit Hydrochinon und Bromkalium ebenso gut erreichen kann wie mit dem unangenehm riechenden Phenylhydrazinbisulfit.

Praktisch hat auch die Kombination einer mit Halogenabsorptionsmitteln imprägnierten Platten mit einer entsprechenden Kornoberflächenentwicklung wohl nur in außerordentlich seltenen

1) Zeitschr. wiss. Phot. Bd. III, S. 79.
2) Phot. Ind. 1912. S. 1334.
3) Phot. Industrie 1912, S. 969.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Fällen eine Bedeutung, weil eben eine absichtliche enorme Überexposition höchstens eine interessante Spielerei ist. Denn es muß noch besonders betont werden, daß mit dem Ausgleich der Überexposition nicht etwa eine Verlängerung der praktisch verwertbaren Tonskala verbunden ist. Theoretisch ist aber folgendes nicht ohne Interesse.

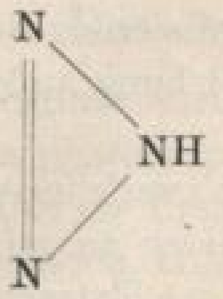
Bei der Verwendung der gewöhnlichen Entwickler macht sich, wie oben erwähnt wurde, die Wirkung einer Imprägnierung der Platte noch nicht im Gebiete einer eigentlichen Überexposition geltend. Verwendet man dagegen die Kornoberflächenentwicklung in irgendeiner ihrer zahlreichen Varianten, so gestalten sich die Verhältnisse wesentlich anders. Denn die Kornoberflächenentwicklung setzt voraus, daß sich bei der Belichtung sehr viel mehr Keimmaterial gebildet hat als bei der üblichen Korntiefenentwicklung und bei der damit Hand in Hand gehenden starken Bromabspaltung greifen auch Bromabsorptionsmittel bereits mit in den Prozeß ein. Man sieht daher auch bei der Kornoberflächenentwicklung (es ist gleich, ob diese mit Phenylhydrazinbisulfit, bromsalzhaltigem Hydrochinon oder andern Lösungen geringen Reduktionspotentials erfolgt) einen deutlichen Einfluß einer Imprägnierung der Platte mit einem Bromabsorbens (Nitrit oder auch Hydrazinsalz): in den Stadien der vorgerückteren Belichtung hat dieses als Sensibilisator gewirkt und die Folge davon ist eine erheblich stärkere Deckung des Bildes in den Lichtern gegenüber dem auf der nichtimprägnierten Kontrollplatte. Verwandte Verhältnisse wurden im Kapital „Orthochromasie ohne Farbstoffe" auf S. 323 beschrieben.

Zur Erklärung der Solarisation und des Abklingens der Lichtwirkungen.

Wie schon Carey Lea gezeigt hat, ist Jodsilber imstande, Jod zu adsorbieren. Noch deutlicher als durch die einfache Entfärbung einer alkoholischen Jodlösung durch Schütteln mit Jodsilber kann man dies beobachten, wenn man die blaue Jodstärkelösung zu diesem Versuche benützt, die durch frisch gefälltes Jodsilbergel sofort entfärbt wird.

Nun hat F. W. Schmidt nachgewiesen, daß ein Trijodid des Silbers existiert. Im Anschluß an eine Untersuchung „Über einige cyanhaltige Doppelsalze des Silbers und Quecksilbers"[1]) erwähnt Schmidt, daß die Konstitution der Trihalogenwasserstoffsäuren als der von Curtius entdeckten Stickstoffwasserstoffsäure (N_3H) analog aufzufassen sei.

1) Zeitschrift für anorganische Chemie, Bd. IX, 1895, S. 418.



Stickstoffwasserstoffsäure.

Trijodwasserstoffsäure.

„Wenn z. B. die Trijodide wirklich Salze einer Trijodwasserstoffsäure vorstellen, so müssen dieselben durch doppelte Umsetzung sich gewinnen lassen. Man würde unter anderem durch Umsetzung von Kaliumtrijodid mit Silbernitrat zu dem bis jezt noch unbekannten Silbertrijodid gelangen.“

„Bringt man nun Kaliumtrijodid in wässeriger oder alkoholischer Lösung zusammen mit Silbernitrat, gleichfalls gelöst in Wasser oder Alkohol, so entsteht sofort ein schwarzbrauner Niederschlag, welcher getrocknet einen der Formel J_3 Ag ziemlich nahekommenden Silbergehalt aufwies. Der Körper ist übrigens nur sehr schwer in trockenem Zustande zu erhalten, außerdem ist der schwarzbraune Niederschlag sowohl wie das gelbe Jodsilber leicht löslich in Kaliumtrijodidlösung; wird diese Lösung tropfenweise mit Wasser versetzt, so scheidet sich wieder der schwarzbraune Niederschlag ab.“

Diese Feststellungen von Schmidt hat Eder[1]) als auch für den photochemischen Zersetzungsvorgang des Jodsilbers wertvoll aufgefaßt, worin ihm später Homolka[2]) folgte. Eder nimmt an, daß die photochemische Zersetzung des AgJ ein umkehrbarer Prozeß sei, der nach folgendem Reaktionsschema verlaufe.:

$$5\ \mathrm{AgJ} \underset{\text{im Dunkeln}}{\overset{\text{im Lichte}}{\rightleftarrows}} \mathrm{AgJ_3} + 2\ \mathrm{Ag_2}\ \mathrm{J}.$$

Wenn man nun auch wirklich die Existenz des Silbertrijodides annimmt, so spricht die bloße Existenz desselben natürlich in keiner Weise dagegen, daß die von Carey Lea beobachtete Aufnahme von Jod durch das Jodsilber nur eine Adsorptionsverbindung ist. Die Adsorption der Gele ist ja eine so allgemeine Eigenschaft, daß man sie immer eher annehmen wird als zweifelhafte chemische Verbindungen, zumal die Menge von Jod, die bei jenem Leaschen Versuche vom Jodsilber aufgenommen wird, sehr klein und natürlich außerhalb aller stöchiometrischen Verhältnisse liegt.

Auch Brom wird vom Bromsilber unverkennbar adsorbiert. Versetzt man 800 cm^3 Bromsilberhydrosol (mit zirka 1 g Ag Br) mit 2 cm^3 gesättigtem Bromwasser, und flockt dann das Bromsilber durch Zusatz von 50 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure aus, so zeigt das auffallende Gel eine viel stärker gelbliche Farbe als die ohne Bromzusatz ausgeflockte Parallelmischung. Nach gründlichem Auswaschen läuft das mit Brom erhaltene Gel viel weniger rasch im Lichte an. Auch durch seine peptisierende Wirkung auf das Bromsilber zeigt das Brom die charakteristische Folge einer Adsorption. Die Adsorption des Broms durch das Bromsilbergel läßt sich auch durch die Jodstärke-Reaktion nachweisen, wenn man das Gel in konzen-

1) Eders Jahrbuch für 1905, S. 88.

2) Photographische Korrespondenz 1907, S. 117.

trierter Bromkaliumlösung auflöst. Sogar die bei der Peptisierung des Bromsilbers innerhalb der Gelatine durch Bromionen stattfindende Wirkung äußert auch freies Brom.

Die Adsorption von Brom durch das Bromsilbergel ist zweifellos von Bedeutung für die Theorie der Solarisation. Es wurde im Vorstehenden ausgeführt, daß von allen Erklärungen des Phänomens der Solarisation nur eine Tatsache als Anhaltspunkt übrig bleibt, die nämlich, daß das bei lang andauernder Belichtung abgespaltene Brom in irgendeiner Weise bei der Entwicklung, und zwar sowohl bei chemischer wie bei physikalischer, die Abscheidung des Silbers verhindert. Wie diese Störung der Entwicklung vor sich geht, darüber kann man verschiedener Meinung sein, immerhin muß festgehalten werden, daß das Brom weder aus der Schicht hinausdiffundiert, noch von dem Bindemittel aufgenommen wird. Sobald man durch Zusatz eines bromabsorbierenden Körpers, wie z. B. Natriumnitrit oder Silbernitrat, zur Bromsilberschicht dem Brom Gelegenheit gibt, im Moment seiner Abspaltung durch das Licht absorbiert zu werden, tritt keine Solarisation mehr ein, obgleich die Bromabspaltung dadurch enorm beschleunigt wird.

Diese Tatsache spricht auch gegen die überhaupt wohl etwas kühnen Hypothesen Homolkas[1]), der annimmt, daß das normale latente Lichtbild aus einem Gemenge von Silberperbromid und Silbersubbromid besteht und der Vorgang der Solarisation dadurch zustande kommt, daß bei fortschreitender Belichtung immer mehr von jenem sonderbaren Gemisch zweier ziemlich hypothetischen Körper sich bildet, wodurch der Gehalt an chemisch unverändertem Bromsilber, welches zur Entwicklung nötig ist, immer mehr verringert werde.

Die eigenartige Adsorption des durch Lichtwirkung abgespaltenen Halogens durch den lichtempfindlichen Körper tritt in weit deutlicherer Weise bei den Jodiden, besonders bei den Jodiden des Quecksilbers in die Erscheinung[2]). Am besten zeigt sich jene Erscheinung bei sehr feinkörniger Quecksilberjodür-Gelatine. Dieselbe wird im Lichte tiefschwarz, die Reaktionen zeigen, daß eine Spaltung in Hg und J eintritt, und nach einiger Zeit erfolgt (bei Lichtausschluß) eine völlige Umkehrung des Prozesses: es bildet sich das Jodür wieder zurück. Durch Erhitzung, und besonders leicht bei Gegenwart von Wasser[3]) tritt die Ausbleichung der im Lichte geschwärzten Schicht momentan ein. Das bei der Belichtung abgespaltene Jod entfernt sich also nicht etwa aus der Schicht, sondern wird von dem Quecksilber oder vielleicht auch von noch unverändertem Jodür zurückgehalten. Daß diese Adsorption eine sehr feste ist, beweist besonders die Tatsache, daß bei direkter starker Erhitzung nicht etwa Jod entweicht, sondern im Gegenteil eine sofortige Wiedervereinigung zu Quecksilberjodür stattfindet. Ähnliche Verhältnisse liegen bei vielen Abklingungserscheinungen lichtempfindlicher Haloide vor, wie das nächste Kapitel zeigt.

---

1) Photographische Korrespondenz 1907, S. 167.

2) Vgl. Lüppo-Cramer, Photographische Korrespondenz 1907, S. 130.

3) Bei Eder (Einl. in d. Negativverfahren II. Aufl. Halle 1895, S. 112) heißt es: .... „dagegen ist die Tatsache schwer zu erklären, daß eine exponierte Daguerreotypplatte nach mehrmaligem Anhauchen im Quecksilberdampf kein Bild mehr entwickelt, wie Daguerre (Compt. rend. 1843, 11; Dinglers Polytechn. Journ. Bd. 88, S. 133) beobachtet hatte.“ .... Auch hier findet offenbar unter dem Einflusse der Feuchtigkeit eine Wiedervereinigung des abgespaltenen Jodes mit dem latenten Bilde statt.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Das Zurückgehen des latenten Bildes.

Das sogenannte Zurückgehen oder Abklingen des latenten Bildes spielte in der Zeit der älteren photographischen Verfahren eine große Rolle und zeitigte lebhafte Erörterungen über die Ursache desselben. Man findet diese Erscheinungen beschrieben in Eders Handbuch, II. Aufl., 6. Heft, pag. 84 ff. Hiernach verloren sowohl Daguerreotypplatten wie gewisse Arten der Jodsilberkollodiumplatten sehr bald den latenten Lichteindruck gänzlich, auch die alten Kollodium-Trockenplatten büßten an ihrem Lichteindruck ein und verloren ihn nach mehr oder weniger langer Zeit auch vollständig. In den früheren Diskussionen über die Natur des latenten Bildes sah man die Erscheinung des Zurückgehens als eine wichtige Stütze der rein physikalischen Theorie des latententen Bildes an und stellte das Phänomen in Parallele mit dem Abklingen der Leuchtfarbe.

Vielfach wollte man in der Erscheinung des Abklingens aber auch nur eine chemische Wirkung auf das Silberhaloid, einerseits durch die „chemischen Sensibilisatoren“ (H. W. Vogel), andererseits durch äußere Agenzien, wie Ozon (Abney) usw. erblicken.

Bei den modernen Trockenplatten ist bekanntermaßen ein Zurückgehen des latenten Bildes praktisch nicht bemerkbar, sondern es ist wiederholt nachgewiesen worden, daß belichtete Trockenplatten sich auch noch nach mehreren Jahren hervorrufen lassen; manche Fälle, in denen ein rasches Zurückgehen oder gar gänzliches Verschwinden des latenten Bildes beobachtet sein soll [1]), dürften wohl auf eine Veränderung der Emulsion als solcher zurückzuführen sein. 1901 hat indessen Gaedicke [2]) eingehende Versuche über das Abklingen des latenten Bildes angestellt und ist zu dem Resultate gekommen, daß tatsächlich nach Monaten auch bei Bromsilbergelatine-Emulsion ein geringes Zurückgehen sich bemerkbar macht.

Ich habe nun zunächst bei meinen Studien über Quecksilberjodid-Gelatine [3]) die unerwartete Beobachtung gemacht, daß diese Emulsion den latenten entwicklungsfähigen Eindruck außerordentlich schnell verliert. Es wurden zu diesen Versuchen Jodquecksilber-Trockenplatten verwendet, deren Herstellung ich a. a. O. ausführlich beschrieb und welche, trotzdem sie bereits ein halbes Jahr alt waren, sich von einer frisch hergestellten nicht erheblich in der Lichtempfindlichkeit und sonstigen Eigenschaften unterschieden. Es fällt also die Fehlerquelle, die in einer Veränderung der Emulsion selbst innerhalb der Beobachtungszeit liegen könnte, fort.

Es wurde eine Anzahl derartiger Platten unter einem Negativ bei elektrischer Glühlampe gleichmäßig belichtet, eine davon sogleich in Metol-Pottasche 4 Minuten lang entwickelt und die übrigen unter Lichtabschluß aufgehoben. Es zeigte sich, daß (bei selbstverständlich gleicher Entwicklung) nach 5 Stunden das Bild schon sehr stark zurückgegangen war, nach 40 Stunden war nur noch ein ganz dünnes Bild zu sehen, nach 4 Tagen erschienen nur noch Spuren des Bildes, und nach 7 Tagen entwickelte sich überhaupt nichts mehr. Nach diesem vollständigen Abklingen des latenten Bildes ließ sich in der ursprünglichen Belichtungszeit wieder genau dasselbe Bild auf der Platte erhalten wie auf einer erstmalig exponierten.

---

1) S. z. B. Koppmann, Phot. Korr. 1902, p. 196 sowie 341.

2) Eders Jahrbuch für 1901, pag. 392.

3) Eders Jahrbuch für 1903, S. 30. Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie 1903, S. 50.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Ähnlich wie die Quecksilberjodid gelatine verhält sich die Jodsilbergelatine [1]). Ich belichtete eine größere Anzahl Jodsilberplatten unter einem Negativ 10 Sekunden bei diffusem Tageslichte unter gleichbleibenden Verhältnissen und benützte bei den verschiedenen Entwicklungen Metol-Pottasche normaler Konzentration, die ich 20 Minuten wirken ließ, worauf die Platten gründlich gewaschen wurden. Eine Fixierung kann hierbei unterbleiben, da das entwickelte und ausgewaschene Diapositiv sich selbst im Tageslichte nur langsam verändert.

Die Jodsilberplatte klingt, besonders im Anfang, nicht so rasch ab, wie die Jodquecksilber-Emulsion. Nach 2 Tagen war indessen ein starkes Zurückgehen zu konstatieren, nach 6 Tagen erschien nur noch ein sehr schwaches Bild, nach 8 Tagen noch Spuren. Diese letzten Spuren halten sich sehr lange. Erst nach 28 Tagen war keine Spur von latentem Bild mehr nachweisbar. Auch auf diesen Platten ließ sich nach dem vollständigen Abklingen wieder unter unveränderten Bedingungen ein neues Bild erzeugen.

Noch eklatanter als beim Jodsilber und Quecksilberjodid sind die Abklingungsreaktionen beim Quecksilber jodür [2]), besonders in Gegenwart von Wasser. (S. oben S. 618.) Weitere Untersuchungen auf diesem Gebiete finden sich Phot. Korr. 1904, S. 402; 1907, S. 130.

Wenn man von den ziemlich verwickelten und teilweise noch ungeklärten Reaktionen in Gegenwart der verschiedenen chemischen Sensibilisatoren absieht, die ja bei den alten Kollodiumplatten eine so große Rolle spielten, so kann man doch aus der Tatsache, daß im allgemeinen das latente Bild auf Jodsilbergelatine ähnlich rasch abklingt wie auf Jodsilberkollodium, schließen, das die Natur des Halogens die Hauptrolle bei diesen Reaktionen spielt. Die Tendenz des Jodes, sich wieder mit dem Silber zu vereinigen, ist eben beträchtlich größer als die des Broms. Außerdem ist wohl zu berücksichtigen, daß das Brom sich leichter verflüchtigt als das Jod. [3])

Daß auch entwickelte Bilder vollständig verschwinden können, ohne daß irgendeine äußere Ursache, wie Gase und Dämpfe im Spiele sind, ist anscheinend nie beobachtet worden. Bei Studien über die Daguerreotypie machte ich nun 1920 [4]) eine interessante Beobachtung in dieser Richtung.

Ich hatte Silberspiegel über Joddampf vollständig in Jodsilber übergeführt und nach stattgehabter Belichtung mit Quecksilberdampf entwickelt. Wie vorauszusehen, kann man derartige Bilder nicht in gewöhnlicher Weise fixieren, denn mit der Weglösung des Jodsilbers bleiben für das aus mikroskopisch kleinen Quecksilbertröpfchen bestehende Bild keine Stützpunkte mehr auf der blanken Glasplatte. Ich hob mir aber eine Anzahl derartiger, übrigens sehr hübscher Bilder unfixiert und natürlich deshalb bei Lichtausschluß in einem Karton auf, um sie nach einiger Zeit als Vergleiche für das Studium des Abklingens latenter Bilder auf Parallelplatten zur Hand zu haben. Zu meinem großen Erstaunen waren nach einigen Wochen die mit Quecksilberdampf kräftig entwickelten Bilder vollständig verschwunden und nur mehr die reine klare gelblich gefärbte Jodsilberschicht vorhanden.

---

1) Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Bd. I, S. 11. Eders Jahrbuch für 1903, S. 41.

2) Phot. Korr. 1903, S. 615.

3) S. auch M. Andresen, Das latente Lichtbild, Halle 1913, S. 37.

4) Phot. Rundschau 1920, Nr. 18.

An und für sich ist es ja eigentlich nicht schwer verständlich, daß das auf der Jodsilberschicht kondensierte Quecksilber wieder verdunsten kann. Aber man hat doch Daguerreotypen viele Jahrzehnte lang aufgehoben und es hat meines Wissens niemand etwas über ein derartiges Verschwinden solcher Bilder berichtet. Allerdings hat man die Daguerreotypien nach dem Vorgange Fizeaus vergoldet, „um sie haltbarer zu machen", und „bevor dies bekannt war, suchte man den Schutz durch eine Dextrinschicht zu bewirken (Dumas).[1]) Indessen scheinen die genannten Forscher doch andere Absichten verfolgt zu haben, als ein Verdunsten des Quecksilbers zu verhindern. Zumal die Vergoldung wurde aus ähnlichen Gründen wie bei den heutigen Auskopierpapieren vorgenommen, nämlich zur Verschönerung und zur Erzielung einer größeren Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse. Claudet zeigte allerdings, „daß das Quecksilber wirklich vom Bilde beim Erhitzen in hinreichender Menge verflüchtigt werden kann, um ein zweites darüber gelagertes latentes Bild zu entwickeln[2])". Er hätte aber bei diesen Versuchen wohl sicher auch beobachtet, daß das Bild sichtbar verschwindet, wenn dies bei seinen Daguerreotypien der Fall gewesen wäre. Meine Bilder auf jodierten Spiegeln verschwanden bei kurzem Erhitzen nämlich vollständig. In der Tat lagen bei der Daguerreotypie die Verhältnisse ja auch erheblich anders als bei den vollständig in Jodsilber umgewandelten Spiegeln, weil im ersteren Falle unter dem Jodsilber sich noch eine Schicht Silber befindet, die imstande ist, das Quecksilber durch Amalgambildung festzuhalten.

Die Umkehrung des entwickelten Bildes.

Die bei den neueren Farbenrasterverfahren erforderliche Umkehrung des entwickelten Negativs zum Positiv ist sehr lange bekannt. Bei Bromsilberkollodiumplatten beschrieb schon 1862 Russel[3]) die Methode der Bildumkehrung durch Weglösung des entwickelten Silbers mit Salpetersäure und erneute Hervorrufung des übrig gebliebenen Bromsilbers. Für Trockenplatten wurde das analoge Verfahren zur Herstellung direkter Positive in der Kamera 1881 von Biny[4]) angegeben und von Obernetter[5]) weiter ausgearbeitet. Obernetter verwendet als Silberlösungsmittel Chromsäuremischung. Namias schlug 1900[6]) die später auch bei den Autochromplatten verwendete saure Permanganatlösung, sowie auch Persulfat[7]) für den gleichen Zweck vor. Eine Abart des Verfahrens ist auch die von Brooks und Caroll angegebene und von Eder[8]) verbesserte Methode, das entwickelte Negativ mit einer Lösung von Jod in Bromkalium zu behandeln. In dieser Lösung verschwindet das Bild gänzlich, indem ein Bild von Jodsilber auf Bromsilber entsteht. Bei der Reduktion mit einem geeigneten Entwickler wird nur das vorher unveränderte Bromsilber in Silber übergeführt, das ursprüngliche

1) Eder, Einl. in d. Negativverf. 2. Aufl. Halle 1895, S. 122).
2) Eder a. a. O. S. 110).
3) Eders Handbuch, Band II, 1898, S. 31 und 442.
4) Eders Handbuch, Band III, 5. Auflage, S. 599.
5) Eders Jahrbuch für 1887, S. 172.
6) Eders Jahrbuch für 1900, S. 567.
7) Eders Jahrbuch für 1901, S. 611.
8) Eders Handbuch, Band III, 5. Auflage, S. 602.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Bild besteht dagegen aus Jodsilber und bleibt unverändert. Beim Fixieren löst sich nun das Jodsilber, und es entsteht ein klares positives Bild.

In den speziellen Vorschriften für jene Umkehrungsmethoden findet man meistens mit besonderem Nachdruck betont, daß man die erste Entwicklung mit einem recht kräftig, ja hart arbeitenden Entwickler vornehmen und „bis auf die Glasseite" durchentwickeln solle, damit die Bildschicht nach der Behandlung mit dem Silberlösungsmittel nur mehr das von dem Hervorrufer nicht reduzierte Bromsilber enthalte, das dem positiven Bild entspreche [1]). In der Literatur über die Farbenrasterverfahren findet man ebenfalls mehrfach Hinweise, daß die erste Entwicklung eine möglichst durchgreifende sein müsse. So schreibt z. B. E. König in seinem Buche: Die Autochromphotographie [2]): „Wir werden jetzt verstehen, weshalb die Schicht der Autochromplatten so dünn sein muß. Wäre die Bromsilberschicht so dick, daß sie in den höchsten Lichtern nicht mit Leichtigkeit durch und durch völlig reduziert würde, so würde an diesen Stellen Bromsilber unverändert bleiben, das bei der Umkehrung des Bildes als Schleier erschiene." König führt allerdings außerdem noch die Notwendigkeit der Vermeidung einer parallaktischen Verschiebung des Bildes als Grund für die geringe Dickendimension der Schicht an, was indessen nicht zu dem vorliegenden Thema gehört. Im großen ganzen scheint die Ansicht herrschend zu sein, daß ein mehr oberflächliches „Anentwickeln" einer Schicht gewöhnlicher Dicke deshalb nicht zu Umkehrungsbildern bei der Entsilberungsmethode führen könne, weil das unter den Bildstellen übrigbleibende Bromsilber bei der zweiten Belichtung unbedingt einen störenden Schleier hervorrufen müsse. Mit anderen Worten: man nimmt an, daß ein graduiertes umgekehrtes Bild allein dadurch zustande kommt, „daß für die Größe der Reduktion (nach der Entsilberung) ganz ausschließlich die Dicke der Bromsilberschicht maßgebend ist [3])".

Es muß nun allerdings ohne weiteres zugegeben werden, daß jene vollständige „Durchentwicklung" des Bildes die beste Gewähr für die Entstehung gut abgestufter kräftiger Umkehrungsbilder bietet. Aber die Herstellung völlig klarer Umkehrungsbilder, zumal auf Schichten von der in der gewöhnlichen Photographie gebräuchlichen Dickendimension, würde kaum möglich sein, wenn nicht eine günstige Eigenschaft der Bildsubstanz hinzukäme, die an sich außerordentlich interessant und theoretisch wichtig, deren nähere Kenntnis aber möglicherweise auch von praktischem Werte ist.

Entwickelt man eine gut graduiert belichtete Platte, am besten eine Sensitometerskala (Chapman Jones) auf ganz klar arbeitender Emulsion (Diapositiv) nur kurz, so daß das Bild noch nicht auf der Rückseite sichtbar ist, und übergießt sie nach kurzem Waschen mit Chromsäuremischung [4]), so hinterläßt das Bild einen deutlich sichtbaren Rückstand, wie ich schon 1901 beschrieb [5]). Wäscht man die Chromsäure gründlich aus und legt die Platte, ohne sie vorher zu belichten, in den Entwickler, so erscheint nach einiger Zeit das ursprüngliche Bild

1) Namias, Eders Jahrbuch für 1900, S. 567.

2) Berlin 1908, S. 30.

3) Precht, Archiv für wissenschaftliche Photographie, Band II, S. 7.

4) Auch die bekannte Permanganatlösung ist hierzu geeignet, doch schlägt sich auf den Bildstellen Mangansuperoxyd nieder, das die Erscheinung verdeckt und daher durch ein Oxalsäurebad oder dgl. zu entfernen ist.

5) Photogr. Korresp. 1901, S. 360 ff.; 1903, S. 275; 1905, S. 319; 1906, S. 439.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

in normaler Abstufung wieder. Das Lichtbild hat also durch die Zerstörung des bereits entwickelten Silbers keineswegs die Fähigkeit verloren, sich wieder hervorrufen zu lassen [1]). Ähnliches berichtet übrigens schon Carey Lea [2]), der fand, daß man ein durch Salpetersäure vom Silber befreites Bild auf der Jodsilberkollodiumplatte wieder neu physikalisch entwickeln kann. Auch Weiss [3]) berichtet von seinen bindemittelfreien Platten, daß bei der Zerstörung des entwickelten Bildes mit Salpetersäure Reste des Bildes sichtbar blieben und sich mehrmals nacheinander wieder chemisch entwickeln ließen.

Auf kurz anentwickelten Platten bleibt also nach der Entsilberung nicht nur Bromsilber zurück [4]), sondern dieses besitzt auch ohne Lichtzutritt die Fähigkeit, wieder entwickelt zu werden. Geht man nun mit einer entsilberten Platte ins Tageslicht und übergießt dann mit einem Entwickler, so entsteht ein klares Positiv. Man beobachtet während des Vorganges deutlich, daß die entsilberten Stellen eine Substanz enthalten, die erheblich langsamer reduziert wird, als das vorher unbelichtete Bromsilber, und dies ist der Grund, daß es überhaupt möglich ist, auch ohne durchgreifende Entwicklung nach der ganzen Schichtdicke klare Umkehrungsbilder nach der Entsilberungsmethode zu erhalten.

Man hat bei dem entwickelten und entsilberten Bilde offenbar einen ganz analogen Vorgang, wie bei dem als Albert-Versuch in der Literatur bekannten und auch in diesem Buche S. 218 geschilderten Phänomen der Umkehrung [5]). Der Albert-Versuch besteht in folgendem: Behandelt man eine reichlich belichtete Bromsilberschicht mit einem Oxydationsmittel und belichtet darauf diffus, so erhält man bei der Entwicklung ein umgekehrtes Bild. Auch hier haben wir also die Erscheinung, daß das erstmalig belichtete Bromsilber rascher entwickelt wird, als das nach der Belichtung mit einem Oxydationsmittel behandelte, wofür ich a. a. O. noch weitere Analogien bei den Photohaloiden anführte.

Eine weitere Umkehrungserscheinung des entwickelten Bildes kommt bekanntlich dadurch zustande, daß man auf ein anentwickeltes Bild kräftiges diffuses Licht einwirken läßt. Dieses bei „nassen" Platten zuerst von Sabatier [6]) um 1850 beobachtete Phänomen wurde meist ganz plausibel dadurch erklärt, daß das bereits entwickelte Silber bei der zweiten Belichtung das Bromsilber vor der Lichtwirkung schütze, so daß hauptsächlich die noch freiliegenden Bromsilberteilchen von der zweiten Belichtung affiziert würden. Gegen diese einfache Erklärung hat A. P. H. Trivelli [7]) mit Recht geltend gemacht, daß die Sabatiersche Umkehrung auch dann eintritt, wenn man die diffuse Nachbelichtung nicht von der Schichtseite,

---

1) Durch ein Vorbad von Jodkalium erfolgt eine Beschleunigung der Entwicklung auch dieses Bildes.

2) Eders Handbuch, Band II, 1898, S. 43.

3) Zeitschrift für physikalische Chemie, Band LIV, 1906, S. 331.

4) Vgl. auch S. 372.

5) S. auch Photogr. Korresp. 1909, S. 495.

6) Eders Handbuch, Band II, 1898, S. 82.

7) Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Band VI, 1908, S. 212. — eine eingehende quantitative Studie über die Sabatiersche Umkehrung veröffentlichte E. Stenger, Z. wiss. Phot., Bd. XIII (1914), S. 369.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

sondern nur von der Glasseite erfolgen läßt. In der Tat kann man auch auf diese Weise umgekehrte Bilder erhalten, und wenn man die Bedingungen systematisch untersucht, so scheint für das Zustandekommen der Sabatierschen Umkehrung nur die Erklärung übrig zu bleiben, daß das einmal anentwickelte Bromsilber weniger lichtempfindlich ist oder weniger entwickelbar wird, als das erstmalig belichtete. Allerdings wird man hier nicht ohne weiteres dem Einwande begegnen können, daß vielleicht auch bei der rückseitigen zweiten Belichtung der optische Schutz des Silbers, das jedes ganze anentwickelte Korn umhüllen könnte, doch auch eine Rolle spielen kann.

Immerhin besteht eine unverkennbare Analogie zwischen den Phänomenen von Albert und Sabatier und dem Verhalten des nach einer kurzen Entwicklung mit Oxydationsmitteln behandelten Bildes. In allen drei Fällen ist anscheinend ein Körper gebildet worden, der bei der zweiten Entwicklung weniger lichtempfindlich erscheint, als das normale Bromsilber. Besonders eklatant und am eindeutigsten zeigt der Albert-Versuch, daß mit zunehmender Menge an unlöslichem Photobromid das Bromsilber weniger lichtempfindlich wird, soweit man Lichtempfindlichkeit und die Fähigkeit zur Entwicklung identifizieren darf.

Diese Deutung findet nun eine höchst wichtige Stütze durch das Verhalten der synthetisch hergestellten Photohaloide. Ich habe oben S. 217, früher [1]) ausführlicher gezeigt, daß man auf synthetisch, d. h. ohne Mitwirkung des Lichtes, durch Adsorption von kolloidem Silber an Chlorsilber hergestelltem Photochlorid schleierfreie Lichtbilder erzielen kann und später [2]), daß dieses Verhalten sein vollkommenes Analogon findet sowohl bei Photochlorid- wie bei Photobromidschichten, die durch Lichtwirkung hergestellt waren. Auch synthetisch hergestellte Photobromidschichten zeigen ein ähnliches Verhalten. Wenn man die Schichten der früher [3]) von mir beschriebenen Herstellungsart mit einer stark oxydierenden Lösung nachbehandelt, so geben sie ebenfalls glasklare normale Bilder. Derartige Photobromidschichten kann man nun mit reinem Bromsilber von genau derselben Herstellungsart, das demzufolge sich auch nicht in einem verschiedenen Reifungsstadium befindet, einwandfrei in bezug auf die Lichtempfindlichkeit vergleichen. Meine Photobromidplatten, sowohl mit 0,4 Proz. wie mit 0,1 Proz. Ag, wurden neben den Schichten aus reinem Bromsilbergel 5 Minuten lang in einer zweiprozentigen Chromsäurelösung gebadet, gründlich gewaschen und getrocknet. Die Platten wurden sodann unter Chapman Jones-Sensitometern nebeneinander 10 Sekunden bei Tageslicht exponiert. Bei der Entwicklung in Metol-Soda zeigte sich, daß die rot resp. rosa gefärbten Photobromide bedeutend weniger empfindlich sind, als das reine Bromsilber. Um einen ungefähren Anhalt nach dieser Richtung zu geben, will ich nur anführen, daß, während das reine Bromsilbergel die Zahl 25 noch stark gedeckt zeigte, die Photobromidplatte mit 0,1 Proz. Ag nur 16 Grad, die mit 0,4 Proz. Ag nur 14 Grad zeigte. Unter Zugrundelegung von Eders Dichtigkeitsmessungen der Jones-Skala [4]) kann man also eine Empfindlichkeitsverringerung des Bromsilbers durch die Silberadsorption auf mindestens den 30. Teil annehmen.

---

1) „Photogr. Korresp.“ 1909, S. 273; vergl. auch Eder, ebenda, S. 277.

2) „Photogr. Korresp.“ 1909, S. 493.

3) „Photogr. Korresp.“ 1909, S. 397 ff.

4) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904, II, S. 142.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Auch synthetisch hergestellte Photo c h l o r i d schichten zeigten sich gegenüber analog hergestellter reiner Chlorsilbergelatine in ähnlicher Weise in ihrer Empfindlichkeit herabgemindert. Ebenso verhielten sich durch Belichtung hergestellte Photohaloidschichten. So sank die Lichtempfindlichkeit einer durch Belichtung bis zu dem blauen Anlaufton veränderten Chlorsilberplatte nach der Behandlung mit Chromsäure gegenüber der nicht belichteten. aber sonst ebesnso behandelten Chlorsilberplatte auf etwa $^1/_{20}$. Bei einer entsprechenden Versuchsserie mit hochempfindlichen Bromsilberplatten, die stundenlang im Tageslichte gelegen hatten, wurden sogar Empfindlichkeitsverringerungen bis auf den 5000. Teil festgestellt. Hierbei ist zu erwähnen, daß auch ohne Vorbelichtung die Oxydationsmittel bei gereiften Bromsilberschichten die Empfindlichkeit beträchtlich herabsetzen; d i e s e Veringerung belief sich im zuletzt angegebenen Falle allerdings nur auf etwa den 60. Teil, während bei der erwähnten Chlorsilberplatte, bei der jede Reduktionsmöglichkeit des Kornes bei der Reifung ausgeschlossen war, eine Empfindlichkeitsverringerung durch eine bloße Behandlung mit Chromsäure überhaupt nicht zu konstatieren war.

1914 gab H. S e e m a n n[1]) eine neue Erklärung der S a b a t i e r schen Bildumkehrung, die ich besonders deshalb nicht unwidersprochen lassen möchte, weil sie auf den ersten Blick recht plausibel erscheint. Seemann will die Umkehrung des anentwickelten Bildes durch erneuete Belichtung allein dadurch erklären, daß an den bei der ersten Entwicklung am meisten geschwärzten Bildstellen der Entwickler am meisten verbraucht wird und sich deshalb dort auch die Reaktionsprodukte am meisten anreichern, welche dann bei der zweiten Entwicklung verzögernd wirken.

Daß das von S e e m a n n angedeutete Moment nicht ausschlaggebend für den Vorgang ist, geht daraus hervor, daß die Bildumkehrung auch dann erfolgt, wenn man die Platte nach der ersten Entwicklung stundenlang a u s w ä s c h t, indessen beobachtete ich gelegentlich anderer Untersuchungen eine Abart der S a b a t i e r schen Umkehrung, bei der das von S e e m a n n herangezogene Moment offenbar m i t s p i e l t.

Gewöhnliche Platten waren in normaler Weise unter der Jones-Skala belichtet und dann 1 bis 1½ Minuten lang in Metolsoda anentwickelt worden. Die ersten 3 Skalenreihen waren gut herausgekommen und auch von der Rückseite der Platte gesehen dunkler in dem hellen Bromsilber. In diesem Zustande wurden die Platten aus dem Entwickler genommen und m i t d e r G l a s s e i t e n a c h v o r n e dem Tageslichte ausgesetzt. Im Laufe von 30 bis 60 Sekunden kehrte sich das Bild, von der Glasseite in der Aufsicht gesehen, um: 2 bis 3 Skalenreihen erschienen recht hell auf dem gleichmäßig verschleierten dunklen Grunde. Von der Schichtseite gesehen blieb das Bild dunkel auf hellerem Grunde und in der Durchsicht wog wenigstens das normale Bild noch vor.

Bei dieser Umkehrungserscheinung haben wir es g l e i c h z e i t i g m i t z w e i U r s a c h e n zu tun. Die erste ist die oben für die gewöhnliche S a b a t i e r sche Umkehrung angegebene. Hierzu kommt aber noch, daß in den zuerst belichteten Bildstellen der Entwickler in den oberen Schichtlagen bereits verbraucht ist, so daß er in der Nähe des Glases nicht so stark mehr reduzieren kann wie an den zuerst unbelichteten Bildstellen, wo der Entwickler unverbraucht bis zum Glase hindurch diffundieren kann.

1) Phot. Rundschau 1914, Heft 14.

Zur Bildumkehrung bei den Farbrasterverfahren möge auch noch folgendes aus einer Untersuchung des Verfassers[1]) nachgetragen werden.

Würde es sich bei der Bildumkehrung nur darum handeln, das nach der Entsilberung übrig bleibende Bromsilber nach Maßgabe seiner Quantität in einen stärker deckenden Körper überzuführen, so würde die 1908 von P. Torchon[2]) vorgeschlagene Methode, das Silber durch Baden in Sulfiden in das stark deckende Schwefelsilber überzuführen, vielleicht längst die immerhin umständlichere Methode der Reduktion nach einer zweiten Belichtung verdrängt haben. Nun ist zwar von mehreren Autoren, so auch z. B. von H. Francke[3]), die Torchonsche Methode der Bildumkehrung durch Schwefelung empfohlen worden, andererseits fehlt es auch nicht an Stimmen, die über Mißerfolge hierbei berichten. „Es wurde", schreibt Mebes a. a. O., „allgemein gefunden, daß die Bilder rotstichig, oft die ganzen Platten direkt lachsfarbig wurden."

Die Schwefelungsmethode würde vollständig einwandfrei sein, wenn die ihr offenbar zu Grunde liegende Meinung, daß in den Lichtern des ursprünglichen Negativs durch die Behandlung mit dem Silberlösungsmittel wirklich alle silberhaltige Substanz entfernt worden sei, richtig wäre. Dies ist nun aber offenbar nicht der Fall.

Behandelt man eine Gelatineschicht, die feinverteiltes (kolloides) Silber enthält, mit Chromsäuremischung, saurer Permanganatlösung, Ammoniumpersulfat oder auch (nach passender Härtung der Gelatine) mit Salpetersäure, so wird zwar scheinbar das Silber entfernt, indessen bleibt auch nach gründlichster und wiederholter Behandlung mit jenen Agenzien und darauf folgender peinlichster Waschung mit destilliertem Wasser Silbersalz unauswaschbar in der Gelatine adsorbiert zurück, das mit Schwefelnatrium oder Schwefelammonium sofort eine mehr oder weniger starke Braunfärbung ergibt.

Diese Reaktion wird also jedenfalls bei der Umkehrung nach Torchon nicht ausbleiben und sie wird wohl den mehrfach erwähnten Schleier bei diesem Schwärzungsverfahren mit verursachen. Aber auch abgesehen von der durch adsorbiertes Silbersalz verursachten Reaktion mit dem Sulfid wird in seltenen Fällen das Bromsilber in den Lichtern des ursprünglichen Negativs so vollständig reduziert sein, daß es nicht mit dem Schwefelnatrium usw. noch eine störende Schleierbildung veranlassen könnte.

Man wird also wohl bei dem ursprünglichen Verfahren der Bildumkehrung, d. h. einer zweiten Belichtung und Wiederentwicklung stehen bleiben.

Nun ist es wahrscheinlich auch nicht ohne praktisches Interesse für die Farbrasterverfahren, daß die ursprünglich für die Autochromplatte angegebene saure Permanganatlösung und die ebenfalls vielfach empfohlene Chromsäuremischung durchaus nicht gleichartig bei der Entsilberung wirken. Stellt man nämlich den oben von mir angegebenen Versuch an, ohne zweite Belichtung wieder zu entwickeln, so erhält man nach der Entsilberung mit Permanganat (2 g Permanganat, 1 l Wasser, 10 ccm konz. Schwefelsäure) auch bei langer Einwirkungsdauer des Entwicklers höchstens nur unbedeutende Spuren des ersten Bildes, während das

---

1) Phot. Ind. 1913 Nr. 39.

2) La Photographie des couleurs 1908, S. 205; zitiert nach Mebes, Farbenphotographie, Bunzlau 1911, S. 152.

3) Atelier d. Photogr. 1913, S. 84; zitiert nach E. Stenger, Atelier d. Photogr. 1913, Heft 8.

Bild, wie oben angegeben, auf der mit Chromsäure entsilberten Kontrollplatte in starker Deckung wiedererscheint. Es wird also bei der Entsilberung mit Permanganat das ursprüngliche Bild offenbar viel weitergehend zerstört als durch Chromsäure.

Daß die saure Permanganatlösung ein stärkeres Oxydationsmittel gegenüber der Negativsubstanz ist als Chromsäure, geht schon aus älteren Versuchen des Verfassers [1]) über die Entsilberung entwickelter und fixierter Negative hervor. Während die Chromsäure auf gut gedeckten Negativen einen erheblichen gelbbraunen Rückstand des Bildes hinterläßt, bleiben nach der Behandlung mit saurer Permanganatlösung (bei darauffolgender Entfernung des braunen Mangandioxydes durch ein Bisulfitbad oder dgl.) nur meist nicht mehr sichtbare Spuren zurück, die sich allerdings noch wieder physikalisch entwickeln lassen [2]). Bei dieser Prozedur entfernt das Permanganat den einen Bestandteil, das Schwefelsilber [3]), was die Chromsäure nicht vermag. Man kann sich hiervon überzeugen, wenn man durch Schwefelnatriumlösung Bromsilberplatten in Schwefelsilber überführt und diese mit den beiden Agenzien behandelt: Permanganat bleicht das Schwefelsilber völlig aus, Chromsäure nicht.

In ähnlicher Weise hat die Permanganatmischung auch eine tiefer eingreifende Wirkung auf die unfixierte Negativsubstanz, die ja nach den Untersuchungen des Verfassers ebenfalls nicht aus reinem Silber besteht, sondern außer Silber noch eine Adsorptionsverbindung von Silber mit dem Halogensilber enthält. Der Unterschied in der Wirkungsweise von Permanganat und Chromsäure zeigt sich auch bei folgendem Versuch. Mit Metolsoda entwickelte (unfixierte) Bilder der Chapman Jones-Skala auf Diapositivplatten wurden teils mit Permanganat, teils mit Chromsäure entsilbert, nach dem Waschen (destillliertes Wasser!) mit 5 proz. Bisulfitlösung behandelt und wiederum gewaschen. Es war dann kein Unterschied zwischen den beiden Bildern zu erkennen. Dann wurden beide Platten in sulfithaltigem Thiosulfat fixiert und mit Silbersulfit-Hydrochinon [4]) physikalisch entwickelt. Die in Chromsäure entsilberte Platte gab innerhalb weniger Minuten ein Bild, während auf der mit Permanganat entsilberten Schicht erst nach dreifach längerer Entwicklungsdauer nur Spuren des Bildes zum Vorschein kamen. Gleichzeitig bot dieser Versuch eine interessante Nebenerscheinung. Die physikalische Entwicklung begann nicht an den ursprünglich am längsten belichteten Bildteilen, sondern in den schwächeren und in den Lichthöfen der ersten Felder, während die ersten Skalenfelder selbst nur langsam einen geringen gelbbraunen Niederschlag entstehen ließen. Man erhielt so ein umgekehrtes Bild. Es ist also offenbar unter den obwaltenden Umständen nach der ersten Entwicklung in den weniger stark belichteten Bildstellen mehr adsorbiertes Silber vorhanden als in den am stärksten be-

---

1) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme, Halle 1907, S. 75.

2) Wie zu erwarten war, ist nach Sheppard, Trivelli und Wightman (Kodak-Ber. Bd. VIII [1924] S. 116) die Wirkung des Permanganates auch stärker als die der Chromsäure gegenüber der Lichtempfindlichkeit der Platte, d. h. es zerstört auch hier die Keime weitergehend.

3) Vergl. Phot. Korr. 1912, S. 121.

4) Phot. Korr. 1911, S. 571.

lichteten, was in Übereinstimmung mit meiner Erklärung des Persulfat-Abschwächungsvorganges bei unfixierten Schichten steht [1]).

Es soll mit der Hervorhebung des Unterschiedes in der Wirkungsweise von Permanganat und Chromsäure bei der Entsilberung keine Entscheidung darüber gefällt sein, welchem von den beiden Mitteln man bei der Behandlung insbesondere der Farbrasterbilder den Vorzug geben soll. Immerhin mögen vor allem solche Leser, die sich in größerem Maßstabe und speziell mit der Bildumkehrung praktisch zu beschäftigen haben, darauf aufmerksam gemacht sein, daß diese vielleicht praktisch wichtige Frage noch durchaus nicht geklärt ist.

Eine rein theoretische Entscheidung der Frage ist um so weniger möglich, als es offenbar gar nicht als idealer Grenzfall anzusehen ist, daß bei der Entsilberung in den Lichtern des ursprünglichen Negativs nichts übrig bleibt, was bei der Wiederentwicklung reduziert werden könnte.

In einer wertvollen Untersuchung: „Wie entsteht das „Weiß“ auf Lumières Autochromplatte?“ hat nämlich A. Forster [2]) gezeigt, daß das Weiß auf der Autochromplatte, deren reines Raster einen erheblichen Rotstich aufweist, nicht etwa, wie man bis dahin wohl allgemein annahm, durch eine bloße Kontrastwirkung zustande komme. Forster zeigt durch sehr sinnreich angestellte Versuche, die er auch durch Photogramme in Farbendruck belegt, daß das Weiß durch eine objektive Veränderung der Rasterplatte entsteht. Messungen zeigten, daß, trotzdem die weißen Stellen des Bildes viel heller erscheinen als das unveränderte Raster, ihre Durchlässigkeit für weißes Licht wesentlich kleiner ist. Die Durchlässigkeit des unveränderten Rasters betrug 10,2 Proz., die der „weißen“ Stellen nur 5,2 Proz. Forster schließt weiter aus seinen mikroskopischen Untersuchungen, daß das „Weiß“ durch die in den „Weißen“ auf dem ursprünglichen rötlichen Raster liegenden schwarzen Silbergranulationen zustande komme. Er sagt:

„Dieses durch schwarze Silbergranulationen modifizierte Raster gibt offenbar in der Durchsicht ein viel besseres „Weiß“ als das unveränderte Raster, wie dasselbe von der Fabrik hergestellt wird. Das durch die gefärbten Stärkekörnchen zur Bromsilberschicht gelangende weiße Licht verändert offenbar nicht alles Bromsilber, so daß dasselbe bei der ersten Entwicklung vollständig zu Silber reduziert und dann in der sauren Permanganatlösung aufgelöst wird. Wäre dies der Fall, so könnte die zweite Entwicklung keine schwarzen Silbergranulationen ausscheiden, sondern es müßte das rötlichgraue unveränderte Raster übrig bleiben. Es scheint also, als ob durch passende „weiße“ Belichtung und die darauffolgenden gewöhnlichen Operationen ein besseres Raster erzeugt werde, als es die Fabrik zu liefern imstande ist..... Damit dieses neue Raster sich bilde, müssen offenbar gewisse Bedingungen bei der photographischen Aufnahme und der Entwicklung erfüllt sein, denn nicht immer erhält man von einem „weißen Gegenstand“ ein „weißes“ Bild.“

Die den eigentlichen Gegenstand der vorliegenden Untersuchung bildende Frage erhält also durch den Forsterschen Nachweis, daß die bei oberflächlicher Betrachtung eigentlich nicht beabsichtigt scheinenden Reduktionsreste in den höchsten Lichtern einer Rasterphotographie doch eine große Bedeutung gerade für die Herstellung eines „reinen Weiß“ haben, ein weiteres Interesse für die Praxis.

1) Phot. Korr. 1907, S. 136. Vergl. auch die spätere Abhandlung Phot. Korr. 1910, S. 490.

2) Z. f. wiss. Phot. Bd. IX (1911), S. 291.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die von Forster angeschnittene Frage später von A. Schuller[1]) nach der Richtung weiter verfolgt wurde, was die tiefere physikalische Ursache der Beeinflussung der ursprünglich rötlichen reinen Rasterfarbe durch die Silberkörnchen sei. Schuller schreibt: „Diese von Forster beschriebenen Erscheinungen lassen sich zwanglos mit dem verschiedenen Zerstreuungsvermögen der roten, grünen und blauen Rasterelemente erklären; es wurde dabei gefunden, daß die roten Elemente am stärksten, die grünen am schwächsten lichtzerstreuend wirken; Blau nimmt eine Mittelstellung ein. Weiter wurde festgestellt, daß diese Unterschiede im Brechungsvermögen bzw. die dadurch bedingten Erscheinungen praktisch verschwinden, sobald eine genügend stark lichtzerstreuende Schicht mit dem Raster in innige Verbindung kommt."

Schuller schließt sich auch auf Grund seiner Erfahrungen der Ansicht Forsters an. Er teilt mit, daß nach seinen Erfahrungen „schlechte (rötliche) Weißen entstehen, wenn die weißen Stellen zu durchsichtig, zu transparent sind, d. h. wenn auf dieser Stelle die „Silbergranulation" zu gering ist. Dies ist der Fall 1. bei Überexposition, 2. bei Aufnahmen von Objekten mit zu großer Kontrasten. Die Ursache dieser Erscheinung liegt auf der Hand, wenn man bedenkt, daß bei geringer Silbergranulation die Lichtzerstreuung noch eine geringere ist."

Die Umkehrung des Bildes, die bei der Autochromphotographie und verwandten Verfahren praktisch geübt wird, ist nach den oben wiedergegebenen Untersuchungen des Verfassers zu einem Teil eine Modifikation der Albertschen Umkehrung. (S. S. 349, 629.) Man könnte dagegen geltend machen, daß bei den Rasterumkehrverfahren insofern doch wesentlich andere Verhältnisse vorlägen, als man hier das entwickelte Silber doch weglöst und man so ja ein abgestuftes Bild aus Bromsilber erhalte, das sich bei der zweiten Entwicklung natürlich nach Maßgabe des übrig gebliebenen Bromsilbers schwärze.

Da man aber auch nach primärer physikalischer Entwicklung und darauffolgender Weglösung des Silbers und erneuter diffuser Belichtung das Umkehrungsbild erhält, so muß auch die Umkehrung bei den Rasterbildern wenigstens teilweise auch auf einem andern Prinzip beruhen als auf dem durchweg als selbstverständlich ausreichend angenommenen. Denn bei der physikalischen Entwicklung wird ja das Negativsilber nicht dem Bromsilber der Platte entnommen, sondern von außen zugeführt; bei der Behandlung des physikalisch entwickelten Bildes mit einem Silberlösungsmittel tritt also überhaupt kein graduiertes Bild im Bromsilber auf. Auch andere Erscheinungen, die ich l. c. genauer beschrieben habe, sprechen dafür, daß die Umkehrung des Bildes bei den Rasterverfahren ihre glatte Ausführung in der Praxis auch dem Umstande zu verdanken hat, daß das teilweise entsilberte Bromsilber proportional dem in ihm unlöslich fest adsorbierten Silber wieder weniger empfindlich für die zweite Belichtung ist. Es handelt sich also hierbei tatsächlich um eine modifizierte Albertsche Umkehrung.

Etwas ähnliches liegt nun auch bei der Sabatierschen Umkehrung vor. Wie meine Untersuchungen ergeben haben[2]), entsteht bei der Entwicklung nicht reines Silber, sondern auch hier bildet sich eine Adsorptionsverbindung von Silber mit Bromsilber. In ganz analoger Weise wie bei den zuerst beschriebenen Umkehrungs-

---

1) Z. f. wiss. Photogr. Bd. X (1912), S. 368.

2) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, Kap. II, Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photogr., Dresden 1908, Kap. VIII.

erscheinungen wird auch bei der Umkehrung des anentwickelten Bildes durch erneute Belichtung die Ursache der Umkehrungen nicht allein in der Filterwirkung des zuerst reduzierten Silbers, sondern auch darin zu suchen sein, daß die anentwickelten Stellen mit zunehmender Silbermenge weniger lichtempfindlich geworden sind.

Die Bildumkehrung auf mit Bichromat imprägnierten Platten.

R. Luther hatte zuerst die Solarisation auf Trockenplatten durch eine gerbende Wirkung des bei der Belichtung des Bromsilbers abgespaltenen Broms auf die Gelatine erklären wollen[1]). Die Gerbungshypothese wurde auch von E. Englisch[2]) angenommen, von Lüppo-Cramer[3]), später besonders von Herm. Weiß[4]) aber widerlegt. Schon das Solarisieren der Daguerreotypplatte, sowie der Kollodiumschichten hätte die Gerbungshypothese eigentlich zum mindesten überflüssig erscheinen lassen sollen.[5])

Im Jahre 1880 beschrieb T. Bolas eine Methode zur Herstellung von Duplikatnegativen auf mit Bichromat imprägnierten Trockenplatten, bei der auch Solarisationserscheinungen und tatsächlich auch Gerbungsphänomene mitspielen. Während Bolas selbst die Umkehrung als Solarisation deutete, versuchten andere Forscher[6]) eine andere Erklärung. Eder und Pizzighelli hielten die Gerbung der Gelatine durch das belichtete Bichromat für die Hauptsache und schrieben der Solarisation nur eine ganz untergeordnete Rolle hierbei zu. Trivelli führte die Bildumkehrung bei dem Verfahren von Bolas auf eine Verringerung der Entwicklungsfähigkeit des solarisierten Bildes durch Gerbung der Gelatine zurück. Dieser Ansicht schloß sich auch E. Stenger in einer eingehenden Studie über diesen Gegenstand an. Lüppo-Cramer untersuchte 1916[7]) die Frage erneut und kam, wie vorausgeschickt sei, zu dem Ergebnis, daß alle drei Auffassungen bis zu einem gewissen Grade berechtigt sind und daß es auf die Versuchsbedingungen ankomme, ob die eine oder die andere Deutung die zutreffendere ist.

Für meine Versuche verwendete ich nur 1,5 prozentige Kaliumbichromatlösungen, da bei höherer Konzentration mehrfach Auskristallisationen des Bichromates an der Schichtoberfläche und damit Störungen bei der Entwicklung eintraten. Die Trockenplatten wurden darin 1½ Minuten lang gebadet, getrocknet und dann meistens

---

1) R. Luther, Die chem. Vorgänge in d. Photogr. Halle 1899, S. 47.

2) Arch. f. wiss. Photogr. Bd. II (1901) S. 230 und an andern Orten.

3) Phot. Korr. 1901, S. 348.

4) Zeitschr. physik. Chemie, Bd. LIV (1906) S. 334.

5) Über die sogenannte „Gerbungstheorie der Solarisation" vgl. Lüppo-Cramer, Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie, Halle, 1902, S. 44; Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 308; E. W. Büchner, Photographische Korrespondenz, 1904, S. 234. Weiß, Zeitschrift für physikalische Chemie 1906, Bd. LIV, S. 334 u. f. Auch Walter, Annalen der Physik, Vierte Folge, Bd. XXVII, S. 97, hält auf Grund seiner Versuche die Gerbungs-„Theorie" für nicht annehmbar. S. auch Eders Jahrb. f. 1904, S. 424.

Über Gerbungserscheinungen bei der Solarisation schrieb auch später noch A. P. H. Trivelli (Phot. Korr. 1911, S. 29 u. 182).

6) Literatur bei E. Stenger, Zeitschr. Reprod. Techn. 1915, S. 62, 70, u. 78.

7) Phot. Rundschau 1916, S. 55.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

nur wenige Stunden darauf verwendet. Vor der Entwicklung wurden die Platten gewaschen.

Durch die Imprägnierung mit Bichromat wird die Empfindlichkeit der Platten verständlicherweise ganz bedeutend verringert. Während die Originialplatte bei normaler Belichtung im Jones-Sensitometer reichlich 25° lieferte, ergab die mit Bichromat imprägnierte kaum 9 bis 10°. Zum Teil wird die Empfindlichkeit durch die intensive Gelbfärbung der Schicht gedrückt, zum weitaus größeren aber durch die chemisch verzögernde Wirkung des Oxydationsmittels während der photochemischen Zersetzung des Bromsilbers.

Diese außerordentlich starke Empfindlichkeitsverringerung infolge der Bichromatgegenwart drückt sich nun auch bei der relativ langen solarisierenden Belichtung aus. Unter einem durchschnittlichen Landschaftsnegativ wurden auf den nicht imprägnierten Platten bei 10 bis 15 Sekunden hellen Tageslichtes gute Duplikatnegative erhalten; die mit Bichromat imprägnierten Platten mußten aber ebenso viele Minuten lang belichtet werden, um gute Umkehrungen zu liefern. Unter diesen Verhältnissen wurden auf den bichromathaltigen Platten in keiner Weise bessere Bilder erzielt als auf den ursprünglichen Schichten, so daß ich keinerlei Vorteil der Imprägnierung erkennen konnte. Die Gerbung der Bichromatgelatine ließ sich unter den angegebenen Bedingungen allerdings deutlich an der Reliefbildung erkennen, aber einen überzeugenden Beweis dafür, daß diese Gerbung überhaupt eine wesentliche Rolle bei der Umkehrung spiele, konnte ich aus diesen Versuchen nicht ableiten. Hätte ich die Versuche nicht in eine andere Richtung gelenkt, würde ich also gefolgert haben können, daß die Umkehrung nach Bolas eine mehr oder weniger reine Solarisation sei und daß die Imprägnierung mit Bichromat überhaupt kaum eine weitere Wirkung habe als eine beträchtliche Verlängerung der erforderlichen Belichtungszeit.

Nun war es aber von vornherein wahrscheinlich, daß eine genügend starke Gerbung der Gelatine bei der Belichtung doch auch an sich zu Umkehrungserscheinungen führen würde und es wurden deshalb solche Bromsilbergelatineplatten versucht, die an sich überhaupt keine regelrechte Solarisation zeigen, wie vor allem bestimmte Diapositivplatten. Zwar erhält man auf solchen Platten bei der Belichtung unter Jones-Skalen mit ihrem großen Belichtungsintervall deutliche Anzeichen von Solarisation, aber die Gradation der Schichten im Gebiete der Überexposition und Solarisation ist derart, daß man bei der Belichtung unter gewöhnlichen Negativen mit ihrer beschränkten Skala keinerlei brauchbare Solarisationsbilder erhalten kann, sondern nur eine ziemlich gleichmäßige Schwärzung der Skala mit geringen Differenzierungen in den am stärksten bestrahlten Teilen. Man kann also sagen, daß diese Schichten nicht in praktisch brauchbarer Weise solarisieren. Imprägniert man sie aber mit Bichromat und belichtet etwa 20 Minuten im hellen Sonnenlichte unter einem Negativ, so werden bei der Entwicklung gute kontrastreiche Umkehrungsbilder erhalten, und der ganze Habitus des erzielten Negativs deutet schon darauf hin, daß wir es hier mit einer Umkehrung zu tun haben, die keine Solarisation ist, sondern auf die bei der enorm starken Belichtung eingetretene Gerbung der belichteten Bildteile zurückzuführen ist. Daß unter diesen Umständen die Diffusionswege in der Gelatine in den belichteten Bildstellen stark „verstopft" sind, kann man besonders drastisch beobachten, wenn man die belichtete Platte direkt in das Fixierbad legt. Es fixiert dann zunächst das Bromsilber an den

unbelichteten Teilen aus, und es entsteht vorübergehend ein Positiv aus reduziertem Bromsilber, das man durch rasches Auswaschen sogar dauernd festhalten kann.

Bei Verwendung der Diapositivplatte trifft also die Erklärung von Eder und Pizzighelli für den Bolas-Prozeß zu, daß die Gerbung der Schicht die Ursache der Umkehrung ist und daß die Solarisation eine ganz untergeordnete Rolle dabei spielt.

Da nun aber die Gerbung der Schicht natürlich von dem Reifungsgrade des in der Bichromatgelatine inkorporierten Bromsilbers unabhängig ist, kann man selbstverständlich auch auf leicht solarisierenden hochempfindlichen Platten diejenige Umkehrung erhalten, die auf der Gerbung beruht. Diese kann natürlich in ihrer Wirkung auf die Lichtdurchlässigkeitsverhältnisse des entstehenden Duplikatnegativs mehr oder weniger weitgehend von der gewöhnlichen Solarisation unterstützt werden. Andererseits unterstützt aber die Gerbung die bei solchen an sich gut solarisierenden Schichten sowieso erfolgende Bildumkehrung nur dann, wenn die Belichtung weit über jenes Stadium getrieben wird, das auch trotz der Empfindlichkeitsverringerung durch das Bichromat schon das normale Solarisationsbild zustandekommen läßt. Man muß daher auch bei Verwendung hochempfindlicher Platten 15 bis 20 Minuten in der Sonne belichten, wenn man ein Umkehrungsbild erhalten will, das tatsächlich vorwiegend ein Gerbungsbild ist.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

FÜNFZEHNTES KAPITEL.

DIE PHOTOCHEMISCHE ZERSETZUNG DES BROM- UND CHLORSILBERS VOM STANDPUNKTE DES ATOMBAUS UND DER KRISTALLSTRUKTUR.

Von K. Fajans - München.

(Manuskript eingegangen am 8. April 1926.)

INHALT.

Seite

I. Allgemeines über den Bau der Atome und der Kristalle 635
1. Atomkerne und negative Elektronen 635
2. Isotope Atomarten 637
3. Struktur der Elektronenhülle 638
4. Bau der Moleküle und Kristalle salzartiger Verbindungen 641
II. Adsorption von Ionen an Silberhalogeniden 643
III. Allgemeines über den Mechanismus der Einwirkung des Lichtes auf Halogensilber 647
1. Quantentheorie der Absorption und Emission des Lichtes. Lichtelektrischer Effekt 647
2. Natur des Primärvorganges bei der photochemischen Zersetzung von Halogensilber 650
IV. Über Deformation der Elektronenbahnen 654
1. Allgemeines 654
2. Einfluß der Struktur des Kations 657
3. Übergänge zwischen der Ionenbindung und der nichtpolaren Bindungsart 660
4. Bedeutung für den photographischen Primärvorgang 662
V. Beeinflussung der spektralen Empfindlichkeit von Brom- und Chlorsilber durch adsorbierte Stoffe 664
1. Elektrisch neutrales Bromsilber und Silberkörper des AgBr 666
2. Bromkörper 668
3. Silberkörper und Chlorkörper des AgCl. 669
4. Einfluß von Hydroxylionen und anderer Anionen 670
5. Einfluß von Thalloionen 671
6. Einfluß von Silberkeimen 672
7. Theoretische Schlußfolgerungen 672
Literaturangaben 675

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Von den vielen wundersamen Erscheinungen, die dem photographischen Prozeß zugrunde liegen, ist wohl unzweifelhaft am eindruckvollsten seine erste Phase, die Erzeugung des latenten Bildes. In Bruchteilen einer Sekunde leitet das Licht den ganzen Prozeß ein, ohne daß die dabei stattfindende Veränderung der Platte selbst mit dem bewaffneten Auge sich feststellen ließe.

Diesem Vorgang muß also ein überaus feiner Mechanismus zugrunde liegen, und es ist deshalb um so mehr Aussicht vorhanden, ihm auf den Grund zu gehen, je tiefer man in die Feinheiten des Aufbaues der photographischen Platte und in erster Linie seiner Grundsubstanz, des Halogensilbers einzudringen vermag. In dieser Hinsicht sind nun in dem letzten Dezennium entscheidende Fortschritte erzielt worden. Während noch vor kurzem der ganze Inhalt unserer diesbezüglichen Kenntnisse sich durch den Satz wiedergeben ließ, daß z. B. das Bromsilber ein fester Stoff von der Zusammensetzung AgBr ist, der in Form größerer oder kleinerer Körner in der Gelatine verteilt ist, kann man heute viel mehr darüber aussagen. Man ist vor allem genau darüber orientiert, wie in dem Kristallgitter des AgBr die gegenseitige Lage und auch der Abstand der Atome Ag und Br ist, d. h. man kennt die Kristallstruktur des Silberbromids. Weiterhin weiß man aber, daß die Atome Ag und Br nicht als die letzten Bestandteile des Kristalls oder Moleküls anzusehen sind, sondern selbst in komplizierter und zwar in den Grundzügen bereits bekannter Weise aus Ladungen positiver (den Atomkernen) und negativer (den Elektronen) Elektrizität aufgebaut sind. Man kann somit vom Atombau sprechen. Es ist klar, daß die Berücksichtigung des Atombaues und der Kristallstruktur, dieses Feinbaues der Materie, wie schon auf so vielen Gebieten der Chemie und Physik, auch für die Betrachtung des photographischen Prozesses neue Anhaltspunkte bieten muß, und es sind in der Tat auf

diesem Wege die ersten Schritte bereits gemacht worden. Der Verfasser entspricht deshalb gerne der Aufforderung des Herausgebers dieses Bandes, über seine diesbezüglichen theoretischen Ansichten und über die in seinem Laboratorium ausgeführten Versuche zu berichten. Dabei werden auch manche noch nicht publizierte Resultate zur Darstellung gelangen. Die gewisse Berührungspunkte aufweisenden Untersuchungen anderer Forscher werden nur kurz gestreift werden, da sie in den Beiträgen zu diesem Bande von J. Eggert und W. Noddack einerseits und von S. E. Sheppard und A. P. H. Trivelli andererseits Berücksichtigung finden.

Hingegen sollen die noch nicht allgemein bekannten Hauptergebnisse der modernen Erforschung des Atombaues und der Kristallstruktur, soweit sie sich für die Deutung des photographischen Prozesses bereits als nützlich erwiesen haben oder es zu werden versprechen, näher dargelegt werden.

I. Allgemeines über den Bau der Atome und der Kristalle. (1)

1. Atomkerne und negative Elektronen.

Als die letzten Bausteine, auf die man heute auf Grund des allgemein angenommenen Rutherford-Bohrschen (1911 bis 13) Atommodells die Struktur der Atome und somit aller materiellen Gebilde zurückführt, erscheinen das sog. Proton und das Elektron. Während das letztere, seit der Erforschung der Kathodenstrahlen genau bekannte Teilchen, die Grenze der Teilbarkeit, d. h. ein Atom der negativen Elektrizität darstellt, ist das Proton das kleinste bis jetzt beobachtete positiv geladene Teilchen.

Die dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Ladung beider Teilchen ist dem absoluten Betrage nach gleich und zwar beträgt die Größe dieses sog. elektrischen Elementarquantums $1{,}59 \cdot 10^{-19}$ Coulomb oder $4{,}77 \cdot 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten der Elektrizitätsmenge. Die Vereinigung dieser Atome der positiven und negativen Elektrizität ergibt das elektrisch neutrale Atom des leichtesten chemischen Elementes, das Wasserstoffatom, dessen Masse heute genau angebbar ist, da man weiß, daß ein Grammatom eines jeden Elementes, d. h. 1,0077 g Wasserstoff, 35,46 g Chlor oder 107,88 g Silber $6{,}06 \cdot 10^{23}$ Atome enthält. An der winzigen Masse ($1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g) des Wasserstoffatoms haben nun seine Bestandteile, das Proton und das Elektron einen sehr verschiedenen Anteil. Während die Masse des negativen Elek-

trons nur etwa $^1/_{1830}$ von der Masse des Wasserstoffatoms ausmacht, ist mit der positiven Ladung des Protons der übrige Teil, also fast die ganze Masse des Wasserstoffatoms untrennbar verbunden. Dementsprechend ist auch die Rolle verschieden, die das Proton und das Elektron bei ihrer gegenseitigen Bewegung innerhalb des eine Art Sonnensystem vorstellenden Atoms spielen. Das relativ schwere Proton bildet die Sonne, den sog. Kern des Atoms, der in erster Annäherung als ruhend angenommen werden kann, und um diesen Kern rotiert mit großer Geschwindigkeit der leichte Planet, das Elektron, auf einer kreisförmigen Bahn, deren Radius $0{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm als Maß für die Größe des Wasserstoffatoms angesehen werden kann. Dabei steht die Zentrifugalkraft des $6 \cdot 10^{15}$ Umdrehungen in der Sekunde ausführenden, also mit der Geschwindigkeit von 2000 km/Sek. rotierenden Elektrons im Gleichgewicht mit der Zentripetalkraft der elektrischen Anziehung des Elektrons durch den entgegengesetzt geladenen Kern. Die räumliche Ausdehnung von Kern und Elektron sind im Vergleich mit der Größe des Atoms, d. h. der Elektronenbahn nur sehr klein, ihr Radius ist höchstens von der Größenordnung 10^{-13} cm also 100 000 mal kleiner als der Radius des ganzen Atoms.

Mit der Struktur des Wasserstoffatoms hat nun die der übrigen schweren Atome zunächst das gemeinsam, daß auch bei diesen praktisch die ganze Masse in einem positiv geladenen Zentralkern konzentriert ist, dessen Dimensionen auch bei den schwersten Atomen die Größenordnung 10^{-12} cm nicht überschreiten. Die Größe der positiven Ladung des Kernes beträgt stets ein ganzes Vielfaches des Elementarquantums und wechselt von Element zu Element in einer mit der Stellung des Elementes im periodischen System sehr einfach zusammenhängenden Weise. Numeriert man alle Elemente in der Reihenfolge, in der sie im periodischen System angeordnet sind, so gibt die so resultierende Ordnungszahl zugleich die Zahl der Elementarquanten an, durch die die positive Ladung des Atomkernes, kurz Kernladung genannt, ausgedrückt wird (vgl. Tabelle 1).

Die Ordnungszahl und Kernladung des Wasserstoffs ist 1, des Heliums 2, des Chlors 17, des Silbers 47, die des schwersten aller Atome, des Urans 92. Im neutralen Zustande des Atoms muß die Zahl der positiven und negativen Ladungen gleich sein, d. h. es muß der positiven Ladung des Kernes eine entsprechende Zahl von negativen Ladungen gegenüber stehen. Diese werden nun stets

in Form von negativen Elektronen außerhalb des Kernes über die ganze Ausdehnung des Atoms verteilt, so daß die Zahl von Elektronen in der Elektronenhülle in einem Atom des Heliums 2, des Chlors 17 usw., des Urans 92 beträgt.

Sind durch diese allgemeinen Vorstellungen, welche heute als über jeden Zweifel erhaben angesehen werden können, die Grundzüge des Atombaus klargestellt, so gilt das tiefere Eindringen einerseits der Frage nach der Struktur des winzigen positiven Kernes, andererseits dem Problem, auf welche Weise die äußeren Elektronen in dem Atom verteilt sind und welche Bewegungen sie um den Kern, der auch hier in gewisser Hinsicht als der Zentralkörper eines komplizierten Sonnensystems angesehen werden kann, ausführen.

2. Isotope Atomarten. (2)

Die sonst sehr bedeutsame Frage nach der näheren Struktur des tief im Inneren des Atoms sitzenden Kernes ist für die uns interessierenden Probleme der Photographie belanglos. Denn für die hier allein eine Rolle spielenden chemischen und photochemischen Veränderungen der Stoffe ist nur die Gestaltung der äußeren Elektronenhülle der beteiligten Atome maßgebend, wie man überzeugend aus folgendem ersehen kann. In den letzten Jahren (seit 1919) haben die nach der Methode der elektromagnetischen Kanalstrahlenanalyse durchgeführten Forschungen von F. W. Aston gezeigt, daß zahlreiche der bis vor kurzem für einheitlich gehaltenen Elemente Gemische von zwei oder mehreren Atomarten mit verschiedenem Atomgewicht darstellen. Zu diesen gehören u. a. die drei uns besonders interessierenden Elemente Chlor, Brom und Silber. Sie alle bestehen aus je zwei Atomarten [1]), deren Atomgewichte 35 und 37, 79 und 81, 107 und 109 sind, sodaß die bisher bekannten sog. praktischen Atomgewichte dieser Elemente 35,46, 79,92, 107,88 nur Mittelwerte vorstellen, die von dem Mischungsverhältnis der zwei Atomarten abhängen. Es ist erst so spät gelungen, diese fundamentale Tatsache aufzufinden, weil diese Atomarten, trotz ihrem verschiedenen Atomgewicht so überaus ähnliche chemische und viele physikalische Eigenschaften besitzen, daß es auch bis jetzt nicht möglich ist, sie mit Hilfe der chemischen Analyse voneinander zu trennen; ein Gemisch solcher Atomarten verhält sich bei allen chemischen Operationen wie ein einheitliches Element. Diese überaus große Ähnlichkeit rührt nun daher, daß diese Atomarten, die man an die gleiche Stelle des periodischen Systems stellt und deshalb Isotope nennt, trotz ihrem verschiedenen Atomgewicht eine gleiche Kernladung [2]) und dadurch eine

---

1) Es gibt Elemente (z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Natrium, Jod), die einheitlich sind, andere wiederum enthalten mehrere Atomarten, z. B. Magnesium drei, Quecksilber sechs, Zinn sieben.

2) Das kommt in der Weise zustande, daß der Kern z. B. von Cl_{35} aus 35 Protonen und 18 Elektronen, der von Cl_{37} aus 37 Protonen und 20 Elektronen besteht, die Kernladung für beide also 17 beträgt.

gleiche Zahl und Anordnung der äußeren Elektronen aufweisen, und somit auch praktisch identische chemische Eigenschaften besitzen. Daraus ergibt sich auch, daß obwohl ein Silberbromidkorn vier Atomarten Ag_{107}, Ag_{109}, Br_{79}, Br_{81} enthält und obwohl sich aus diesen Atomarten vier der Masse nach verschiedene Moleküle AgBr herleiten lassen, wir bei unseren photochemischen Betrachtungen darauf keine Rücksicht zu nehmen brauchen, da in chemischer und photochemischer Hinsicht die beiden Silber- und die beiden Bromatome identisch sind, so daß zwischen ihnen hier kein Unterschied gemacht zu werden braucht. Wir können also bei chemischen Betrachtungen auch weiterhin schlechtweg von einem Silber-, Chlor- oder Bromatom reden.

3. Struktur der Elektronenhülle. (3)

Wie ist nun die für das chemische Verhalten der Atome so wichtige Anordnung ihrer äußeren Elektronen? Nachdem für die Beantwortung dieser Frage J. J. Thomson (1904) noch vor der Aufstellung des Rutherford-Bohrschen Atommodells wichtige Gesichtspunkte geliefert hat, wurde sie dann von N. Bohr, (1913), W. Kossel, G. N. Lewis (1916), später mit besonderem Erfolg wiederum von Bohr (1921) und zuletzt von J. D. Main Smith und E. Stoner (1924) untersucht. Das wichtigste Resultat ist, daß man die Elektronen eines Atoms, die alle kreisförmige oder elliptische Bahnen um den Kern beschreiben, in gewisse Gruppen unterteilen kann, wie das an dem Beispiele der ersten 18 Elemente etwas näher erläutert sei.

Tabelle 1.

Atom	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Zahl der Elektronen	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Unterteilung in Gruppen	1	2	2;1	2;2	2;3	2;4	2;5	2;6	2;7	2;8
Atom			Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	A
Zahl der Elektronen			11	12	13	14	15	16	17	18
Unterteilung in Gruppen			2;8;1	2;8;2	2;8;3	2;8;4	2;8;5	2;8;6	2;8;7	2;8;8

Während die zwei Elektronen des Heliums als gleichwertig zu einer Gruppe zusammengefaßt werden, werden die drei Elektronen des Lithiums und die Elektronen der folgenden Atome, das Neon eingeschlossen, in zwei Gruppen unterteilt: die ersten zwei Elektronen werden, wie beim Helium, jeweils zu einer Gruppe zusammengefaßt, während die von Element zu Element in steigender Zahl vorhandenen übrigen Elektronen eine zweite 1, 2 usw. bis

8 Elektronen umfassende Gruppe bilden. Die den verschiedenen Gruppen angehörenden Elektronen unterscheiden sich außer durch ihren sog. Quantenzustand hauptsächlich dadurch, daß sie Bahnen von sehr verschiedener Ausdehnung um den Kern beschreiben.

So entfernt sich das dritte, die neue Gruppe eröffnende Elektron des Lithiums bei seiner Bewegung viel weiter vom Kern und wird deshalb auch viel schwächer durch ihn angezogen als es für die zwei ersten Elektronen der Fall ist. Dem entspricht auch die Tatsache, daß es z. B. unter der Wirkung von elektrischen Entladungen oder von Licht mit einem viel kleineren Energieaufwand gelingt, ein Elektron vom Lithiumatom abzutrennen als die zwei übrigen. Ähnliches gilt nun für die folgenden Elemente, man kann auch bei ihnen eine innere Elektronenhülle mit zwei Elektronen und eine äußere mit einer von Element zu Element wachsenden und beim Neon die Zahl acht Elektronen erreichende äußere Elektronenhülle unterscheiden.

Mit der Zahl der Elektronen in den äußersten Gruppen oder Elektronenhüllen steht nun die chemische Betätigung der Atome in eindeutigem Zusammenhang. Daß das Lithium positiv einwertig ist, d. h. z. B. in wässerigen Lösungen einfach geladene positive Kationen bildet, beruht eben darauf, daß seine äußerste Hülle nur ein leicht abtrennbares Elektron besitzt. Dementsprechend beginnt auch, wie es die Tabelle 1 andeutet, mit dem elften Elektron des dem Neon folgenden, ebenfalls positiv einwertigen Natriums die Bildung einer neuen Gruppe. Die zuerst im Neon anzutreffende Konfiguration von 2;8 Elektronen bleibt nun bei allen weiteren neutralen Atomen erhalten und erleidet auch bei chemischen Vorgängen keine Änderung. So werden bei der Bildung des Magnesiumions (Mg^{++}) bzw. des Aluminiumions (Al^{+++}) nur die zwei bzw. drei äußersten Elektronen abgespalten. Der Stabilität der Neonhülle entspricht auch die bekannte vollkommene chemische Trägheit dieses Edelgases.

Während, wie ersichtlich, die positive Valenz, die Bildung von positiven Ionen durch Abgabe von Elektronen betätigt wird, findet bei der Bildung negativer Ionen Aufnahme von Elektronen statt. So entsteht das Fluorion (F^-) oder das Sauerstoffion (O^{--}) durch Aufnahme von einem bzw. von zwei Elektronen durch die entsprechenden neutralen Atome. Dabei erlangen diese Atome wiederum dieselbe Zahl von Elektronen wie das neutrale Neonatom, wie das aus folgender Zusammenstellung hervorgeht.

Tabelle 2.

Ionen vom Bau des Neons und Argons.

	O^{--}	F^-	**Ne**	Na^+	Mg^{++}	S^{--}	Cl^-	**A**	K^+	Ca^{++}
Kernladung . .	8	9	**10**	11	12	16	17	**18**	19	20
Zahl der Elektronen . . .	10	10	**10**	10	10	18	18	**18**	18	18

Ganz analoge Verhältnisse findet man nun bei den die anderen Edelgase Argon, Krypton, Xenon, Emanation im periodischen System umgebenden Elementen, indem ihre Nachbarn in der Form von Ionen die dem Edelgas eigentümliche stabile Elektronenfiguration entweder durch Aufnahme (Anionen) oder durch Abgabe (Kationen) von Elektronen erreichen. Die äußerste Elektronenhülle aller Edelgase (bis auf das Helium) weist dabei nach Kossel und Bohr stets 8 Elektronen auf, wie die folgende kleine Tabelle 3 und für das Argonatom die Abb. 88, in der die Bahn eines Elektrons durch einen Kreis oder eine Ellipse angedeutet ist[1]), zeigt.

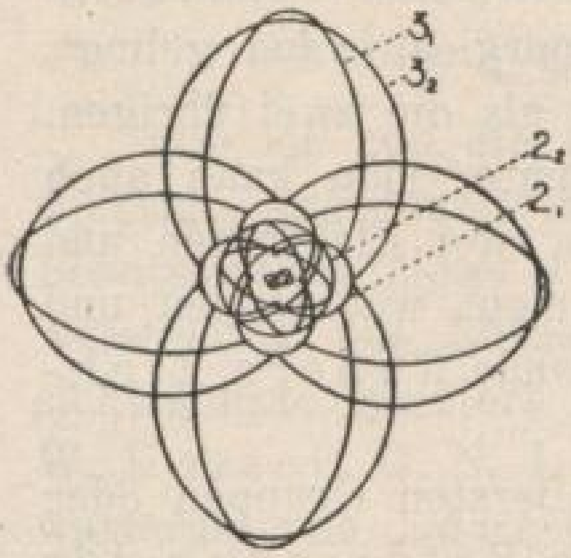


Abb. 88. Elektronenbahnen im Argonatom nach Bohr.

Tabelle 3.

Edelgas	He	Ne	A	Kr	X	Emanation
Kernladung. . . .	2	10	18	36	54	86
Elektronengruppen	2	2;8	2;8;8	2;8;18;8	2;8;18;18;8	2;8;18;32;18;8

Die bisher besprochenen Ionen, wie die Ionen der Alkali- und Erdalkalimetalle, der Halogene, der Sauerstoffgruppe weisen somit die Edelgaskonfiguration mit acht äußeren Elektronen auf. Anders ist die Struktur der Ionen der den Untergruppen des periodischen Systems gehörenden Schwermetalle. Das Silberion und die höchstgeladenen Kationen der dem Silber folgenden Elemente (vgl. Tab. 4) weisen alle die gleiche Zahl 46 von Elektronen auf. Offenbar ist mit dieser Zahl eine ausgesprochen

---

1) Wie die Abb. erkennen läßt hat Bohr sowohl die innere als auch die äußere Achtergruppe des Argons in zwei Untergruppen mit je vier, gleiche Bahnen beschreibenden Elektronen unterteilt. Nach E. Stoner ist wahrscheinlicher eine Unterteilung der Achtergruppen in drei Untergruppen mit 2 : 2 und 4 Elektronen.

stabile Konfiguration erreicht, obwohl ein Edelgas mit 46 Elektronen nicht bekannt ist. (Die Kernladung 46 weist Palladium auf.)

Tabelle 4.

	Ag^+	Cd^{++}	In^{3+}	Sn^{4+}
Kernladung.	47	48	49	50
Zahl der Elektronen	46	46	46	46
Elektronengruppen .	2; 8; 18; 18			

Sind nun die stabilen Ionen vom Edelgastypus durch eine äußerste Gruppe von 8 Elektronen charakterisiert, so weist die äußerste Hülle der Ionen vom Typus des Silberions, wie aus Tab. 4 ersichtlich, 18 Elektronen auf. Ähnliches gilt für die leichteren Homologen dieser Ionen z. B. für Cu^+, Zn^{++}, Ga^{3+} die alle 28 Elektronen und die Verteilung 2, 8, 18 aufweisen, d. h. auch hier besteht die äußerste Gruppe aus 18 Elektronen. Die Stabilität der Gruppen von 18 Elektronen erkennt man auch daran, daß sie in schweren Atomen, z. B. in den Edelgasen (von Krypton ab, vgl. Tabelle 3) auch als abgeschlossene innere Gruppen vorkommen.

4. Bau der Moleküle und Kristalle salzartiger Verbindungen. (4)

Dieser Unterschied im Bau der äußeren Elektronenhülle etwa des Na- und Ag-Ions erweist sich nun von größter Bedeutung für das Zustandekommen des so verschiedenartigen Verhaltens der Na- und Ag-Halogenide. Viele Gründe sprechen nämlich dafür, daß man die Existenz der Ionen nicht nur in wässerigen Lösungen der Elektrolyte, sondern in gewissem Sinne auch in den Molekülen und Kristallen salzartiger Verbindungen anzunehmen hat. Man kann sich die Bildung der Molekel von NaCl aus den freien Atomen nach der zuerst von J. J. Thomson (1904) ausgesprochenen und besonders von W. Kossel (1916) näher entwickelten Ansicht idealisiert folgendermaßen vorstellen: ein negatives Elektron wird vom Natriumatom abgespalten, vom Chloratom aufgenommen und die so entstehenden entgegengesetzt geladenen Ionen ziehen sich gemäß dem Coulombschen Gesetz an. Stellt man sich in erster grober Annäherung die Ionen als Kugeln von bestimmter Größe vor (Radius r_1 und r_2) mit der Überschußladung im Mittelpunkt der Kugeln,

so werden sie sich bis zur Berührung ihrer als undurchdringlich gedachten Oberflächen nähern können, wobei der Abstand der Mittelpunkte $a = r_1 + r_2$ betragen wird. Bezeichnet man die Ladung der Ionen mit e, so ist gemäß dem Coulombschen Gesetz die Anziehungskraft zwischen den Ionen in dieser Lage $\frac{e^2}{a^2}$ und die Arbeit, die man gewinnt, wenn die Ionen aus unendlicher Entfernung sich auf den Abstand a nähern $\frac{e^2}{a}$

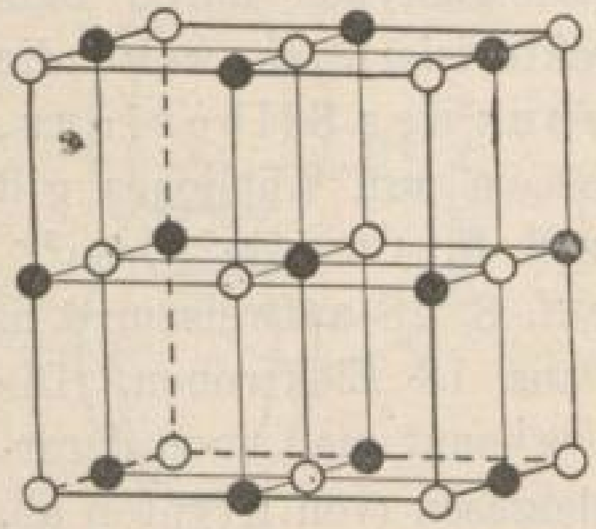


Abb. 89. Kristallstruktur des AgCl und AgBr.

Diese Vorstellung hat sich besonders gut bewährt als man sie auf die festen Salze vom Typus des Steinsalzes anwandte. Die durch die Entdeckungen von M. von Laue (1912) sowie W. H. und W. L. Bragg (1913) ermöglichte röntgenographische Analyse der Kristallstruktur hat für Steinsalz, viele anderen Alkalihalogenide, und, wie wir gleich vorwegnehmen wollen, auch für AgCl und AgBr (nicht für AgJ, vgl. IV, 3) das nebenstehende Bild (Abb. 89) ergeben. Die schwarzen Punkte und die Kreise bedeuten die zwei Arten von Atomen, oder genauer gesagt die zwei Arten von Ionen, aus welchen diese binären Verbindungen bestehen. Das Bild soll nur die Lagen der Mittelpunkte der Ionen andeuten und sagt nichts über die Größe der Ionen im Vergleich zum Abstand ihrer Zentren aus. Wie das Bild zeigt, folgen sich in diesen kubischen Kristallgittern die entgegengesetzt geladenen Ionen in den drei Richtungen des Raumes abwechselnd in gleichen Abständen, in der Weise, daß jedes Na-Ion ganz symmetrisch von sechs Cl-Ionen und umgekehrt jedes Cl-Ion von sechs Na-Ionen umgeben ist. *Es ist also nicht möglich ein bestimmtes Na-Ion nur einem Cl-Ion zuzuordnen, es hat sechs gleichberechtigte Nachbarn, so daß der Begriff des chemischen Moleküls für einen solchen Kristall seinen Sinn verliert.*

Diese Anordnung der Ionen im Kristall erscheint nun vom Standpunkte der oben angegebenen Vorstellung über die Struktur der Ionen verständlich, denn das elektrostatische Feld eines kugelförmigen Ions wirkt nach allen Richtungen des Raumes gleichförmig, so daß ein solches Ion sich von allen Seiten von entgegengesetzt ge-

ladenen Ionen zu umgeben sucht. Und wenn man auch, wie weiter unten gezeigt wird, diese Vorstellung noch in mancher Hinsicht verfeinern muß[1]), so erweist sie sich zunächst als ausreichend, um die Erscheinungen der Adsorption von Ionen aus Lösungen an solchen Kristallen verständlich zu machen. Da sich diese Adsorptionserscheinungen ihrerseits für die zu beschreibenden photochemischen Beobachtungen von erheblicher Bedeutung erwiesen haben, müssen wir kurz darauf eingehen.

II. Adsorption von Ionen an Silberhalogeniden.

Wenn ein Ion imstande ist nach allen Richtungen des Raumes elektrische Kraftwirkungen auszuüben, so müssen von der freien Oberfläche eines in der Abb. 90 schematisch dargestellten Ionengitters in den umgebenden Raum unabgesättigte „Teilvalenzen" herausragen, wie das F. Haber (1914) (5) allgemein für Atomgitter angenommen hat. Diese Oberflächenkräfte kommen bei Silberhalogeniden, besonders wenn sie in kolloidalen Lösungen, den Solen, in feinster Verteilung vorliegen, in verschiedener Weise zum Vorschein. Vor allem sei erwähnt, daß die angegebene Struktur nicht etwa nur für ausgebildete Kristalle, sondern auch für die kolloidalen Teilchen der früher stets für amorph gehaltenen Silberhalogenidfällungen röntgenographisch als gültig erwiesen wurde (6).

+ − + − + −
− + − + − +
+ − + − + −
− + − + − +

Abb. 90.
Ionengitter schematisch.

Ist nun ein solcher Mikrokristall von einer Elektrolytlösung umgeben, so werden die positiven Silberionen der Oberfläche auf die negativen Ionen der Lösung und auch umgekehrt die negativen Halogenionen des festen Teilchens auf die positiven Ionen der Lösung anziehende Kräfte ausüben und so zur Anlagerung der Ionen der Lösung an der Oberfläche Anlaß geben können. Auf diese Weise kann man z. B. das Wachsen eines in eine übersättigte Salzlösung hereingebrachten Kristallkeimes deuten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Ionen auch in der Lösung nicht frei, sondern durch erhebliche Kräfte an das sie umgebende Wasser

1) So läßt die Vorstellung isotroper Ionen unverständlich, weshalb im NaCl jedes Ion gerade sechs Nachbarn hat, während im CsCl diese Zahl acht, im AgJ nur vier beträgt (vergl. IV, 3).

gebunden, d. h. hydratisiert sind. Bei der Abscheidung auf dem Kristallkeim müssen sie also unter Energieverbrauch dehydratisiert werden. Die dazu nötige Energie liefern eben die zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen herrschenden Anziehungskräfte. Um eine Vorstellung von der Größenordnung der hier in Frage kommenden Energiebeträge zu geben, sei erwähnt, daß z. B. bei der Ausscheidung von 1 Mol AgCl aus wäßriger Lösung etwa 16 kcal[1]) frei werden und zwar dadurch, daß der Vorgang der Dehydratation der beiden Ionen etwa 190 kcal verbraucht (für Ag^+ 105, für Cl^- 85 kcal), während die Vereinigung der dehydratisierten freien gasförmigen Ag^+ und Cl^--Ionen zum Salzgitter 206 kcal, die sog. Gitterenergie liefert. (7)

Umgekehrt kann man sich den Vorgang der Auflösung des Kristalls im Wasser energetisch so vorstellen, daß zunächst die Ionen aus dem Gitterverband unter Aufwendung der Gitterenergie frei gemacht und dann unter Abgabe der Hydratationswärme in Wasser gelöst werden. Im großen und ganzen wird dabei die Abscheidung des Salzes aus der Lösung um so eher stattfinden, d. h. das Salz ist um so schwerer löslich, je stärker die Kräfte zwischen den Ionen im Vergleich zu den Hydratationskräften sind, d. h. je größer die Gitterenergie im Vergleich zur Hydratationswärme oder je negativer die Lösungswärme ist. So nimmt bei den Silberhalogeniden, entsprechend der in der Reihe AgCl (—16 kcal), AgBr (—20 kcal), AgJ (—27 kcal) stark abnehmenden Löslichkeit die Lösungswärme die eingeklammerten, immer negativer werdenden Beträge an.

Dieselben Faktoren spielen nun eine große Rolle bei der Adsorption von Ionen aus einer Lösung. Ist ein Bromsilberniederschlag oder Sol von einer Silbernitratlösung umgeben, so werden die Bromionen der Silberbromidteilchen auf die Silberionen der Lösung anziehende Kräfte ausüben und werden bestrebt sein, die Ionen der Lösung im dehydratisierten Zustand anzulagern, d. h. zu adsorbieren. Dabei werden, ganz in Analogie zur Erscheinung der Kristallisation eines einheitlichen Salzes, um so mehr Ionen die Lösung verlassen d. h. adsorbiert werden, je größer die bei der Anlagerung frei werdende Energie im Vergleich mit der Hydratationswärme des betreffenden Ions ist. Und so läßt sich verstehen, daß für diese Adsorbierbarkeit sich sehr gut folgende von F. Pa-

1) 1 kcal = 1000 cal.

neth und *F. Horovitz* (8) für den Fall der Radioelemente, vom Verfasser und seinen Mitarbeitern (9) auch für viele anderen Fälle als gültig gefundene und erweiterte Adsorptionsregel bewährt hat: *Von einem Ionengitter werden diejenigen Ionen relativ gut adsorbiert, deren Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich oder wenig dissoziiert ist.* So werden von den Bromsilberteilchen aus der Silbernitratlösung offenbar die Silberionen stärker adsorbiert als die Nitrationen, wie daraus folgt, daß nach *A. Lottermoser* (10) *das mit Überschuß von* $AgNO_3$ *gefällte Bromsilber ein positiv geladenes Kolloid ergibt.* Das ist auf Grund der obigen Adsorptionsregel verständlich, denn das Silberion der Lösung bildet mit dem entgegengesetzt geladenen Ion des Gitters, dem Bromion das schwer-

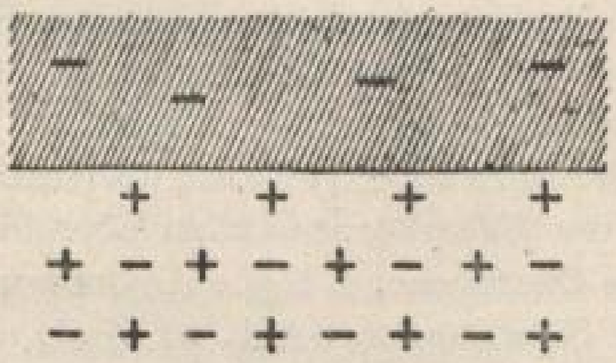


Abb. 91 a. Silberkörper.

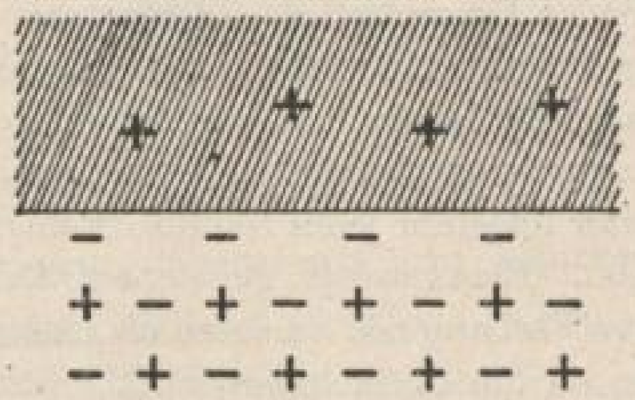


Abb. 91 b. Halogenkörper.

lösliche Bromsilber, während das Nitration mit dem positiven Bestandteil des Bromsilberniederschlages das leichtlösliche Silbernitrat gibt und deshalb relativ schwach adsorbiert wird. Analog sind die Verhältnisse bei einem mit Überschuß von Bromkalium gefällten Bromsilber. Hier werden die Bromionen der Lösung an die Silberionen des Niederschlages viel stärker angelagert als die Kaliumionen der Lösung an die Bromionen des Niederschlages, da Silberbromid ein schwerlösliches, Bromkalium dagegen ein leicht lösliches Salz darstellt. Dementsprechend bildet *das mit Überschuß von KBr gefällte Silberbromid ein negativ geladenes Kolloid.* Diese Verhältnisse werden schematisch dargestellt durch die Abb. 90 und 91. Abb. 90 stellt ein normales, die Abb. 91 a ein in Berührung mit einer Silbernitratlösung stehendes Bromsilbergitter dar. Die Silberionen sind dehydratisiert angelagert, die Bromionen bleiben hydratisiert (schraffierte

Fläche) in der Lösung, es resultiert der sog. „Silberkörper". In der Abb. 91 b sind die Verhältnisse beim Überschuß von Kaliumbromid dargestellt, hier erhalten wir den durch adsorbierte Bromionen negativ aufgeladenen „Bromkörper". Da die hydratisierten Ionen für die folgenden Betrachtungen keine Rolle spielen, können wir den Silberkörper auch durch die Abb. 95 b darstellen.

Analoge Erscheinungen stellen sich auch bei Gegenwart anderer Ionen in der Lösung, etwa von **Farbstoffionen** ein. Wird z. B. ein Bromsilberniederschlag mit einer Lösung von Fluorescein- oder Eosinnatrium versetzt (9 b, c), so werden die farbigen Anionen an den Niederschlag, genauer gesagt an die Silberionen seiner Oberfläche angelagert, entsprechend der Schwerlöslichkeit der Silbersalze des Fluoresceins oder Eosins. Dabei erleiden die Farbanionen auffallende Änderungen ihrer optischen Eigenschaften, die ähnlich denjenigen sind, die bei der Bildung der Silbersalze dieser Farbstoffe statt haben. So büßt das adsorbierte Fluorescein seine Fähigkeit zu fluorescieren ein und erscheint nach Verlassen der Lösung, der es die bekannte grüne Farbe verleiht auf der Bromsilberoberfläche rosa gefärbt. Von großem Interesse ist nun, daß die Stärke der Adsorption der Farbanionen zunimmt, wenn in der Lösung ein kleiner, zur Ausfällung des Fluoresceinsilbers ohne Gegenwart des festen Bromsilbers nicht genügender Überschuß an Silbernitrat sich befindet. Das ist aber auf Grund des oben gesagten ohne weiters verständlich. Denn in Gegenwart überschüssigen Silbernitrats ist die Bromsilberoberfläche durch adsorbierte Silberionen positiv aufgeladen. Und zwar trägt bereits bei einer Konzentration an Silbernitrat von nur $1{,}8 \cdot 10^{-5}$ Mol/Liter ungefähr jedes zehnte Bromion der Bromsilberoberfläche ein überschüssiges Silberion. Eine positiv geladene Oberfläche des Silberkörpers kann aber leichter negative Farbanionen anlagern als eine neutrale Oberfläche, d. h. die Anionen werden leichter an die überschüssigen Silberionen des Silberkörpers (Abb. 91 a) als an die der normalen Bromsilberoberfläche (Abb. 90) angelagert. Umgekehrt verdrängt ein Überschuß von Bromkalium in der Lösung die Fluoresceinanionen von der Oberfläche, da die Bromionen stärker adsorbiert werden als diese Farbanionen und diese von dem negativ aufgeladenen Bromkörper abgestoßen werden. Das auf diese Weise von der Oberfläche wieder verdrängte Fluorescein verleiht der Lösung die normale grüne Fluoreszenz. Diese starke Abhängigkeit der Adsorption davon, ob in der Lösung ein Überschuß von Silber- oder von Halogenionen sich befindet neben der auffallenden Farbänderung, die der Farbstoff bei der Adsorption erfährt, haben es ermöglicht (9 c) eine neue Titrationsmethode für Silber- und Halogenionen unter Benutzung von Farbstoffen als Indikatoren auszuarbeiten: so findet bei allmählichem Zusatz von Silbernitrat zu einer mit Fluorescein versetzten Bromkaliumlösung in der entstehenden kolloidalen Lösung von Bromsilber genau bei Erreichen des Äquivalenzpunktes ein Farbenumschlag von grün zu rosa statt.

Umgekehrt sind die Verhältnisse bei manchen basischen Farbstoffen, etwa den aus der Gruppe der Rhodamine. Hier wird das Kation des Farbstoffes stärker adsorbiert durch den negativen Bromkörper als den positiven Silberkörper und da auch hier eine Farbänderung bei der Adsorption stattfindet, kann man basische Farbstoffe ebenfalls als Indikatoren bei der Titration von Silber- und Halogenionen benutzen.

Die Adsorption von Farbstoffen an Silberhalogeniden wurde hier etwas näher beschrieben, da sie einerseits besonders anschauliche Beispiele für die für das folgende sehr wichtigen Adsorptionserscheinungen der Ionen bietet, andererseits sich auch für das Problem der Farbstoffsensibilisierung noch von Bedeutung erweisen dürfte.

III. Allgemeines über den Mechanismus der Einwirkung des Lichtes auf Halogensilber.

1. Quantentheorie der Absorption und Emission des Lichtes. Lichtelektrischer Effekt (11).

Die Absorption des Lichtes, die die Voraussetzung jeder photochemischen Einwirkung bildet, folgt nach den heute allgemein angenommenen Ansichten von M. Planck (1901), A. Einstein (1905), N. Bohr (1913) u. a. den Gesetzen der Quantentheorie. Licht von der Frequenz ν

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3 \cdot 10^{10}}{\lambda}$$

kann nur in ganzen Energiequanten absorbiert werden, deren Größe e der Frequenz direkt, also der Wellenlänge λ umgekehrt proportional ist.

$$e = h\nu = 6{,}53 \cdot 10^{-27} \cdot \nu \text{ erg}$$

Ein Lichtquant ist also in gewissem Sinne als ein weiter unteilbares Atom der Energie zu betrachten, dessen Größe der Frequenz der Strahlung proportional ist. Da ein Atom oder Molekül gewöhnlich ein Quant absorbiert, so wird von einem Grammatom oder Mol die Energie absorbiert

$$E = Nh\nu = Nh\frac{c}{\lambda} = 6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}53 \cdot 10^{-27} \cdot 3{,}00 \cdot 10^{10} \cdot 0{,}2390 \frac{1}{\lambda} \text{ kcal}$$

$$= 2{,}837 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\lambda} \text{ kcal} \qquad (1)$$

wenn λ in cm gemessen wird.

Die in einem Elementarprozeß absorbierte Energie steigt also mit fallender Wellenlänge der Strahlung und beträgt pro 1 Mol z. B. für die Grenzgebiete der sichtbaren Strahlung $\lambda = 7 \cdot 10^{-5}$ bzw. $4 \cdot 10^{-5}$ cm, 40,6 bzw. 71 kcal. Wenn also das Licht eine chemische Wirkung ausüben soll, muß seine Energie mindestens der zu leistenden chemischen Arbeit gleich sein. Würde z. B. das Licht, was man eine Zeitlang angenommen hat, befähigt sein, direkt ein Chlormolekül in Atome zu spalten, wofür pro 1 Mol eine Energiezufuhr von etwa 60 kcal notwendig ist, so müßte dafür eine Lichtart

verwendet werden, deren Wellenlänge auf Grund der Gl. (1) höchstens 470 mμ beträgt, d. h. blaues oder noch kurzwelligeres Licht.

Es muß aber als sehr wahrscheinlich angesehen werden, daß die Energie eines Lichtquants allgemein nicht direkt auf ein ganzes Atom oder gar Molekül, sondern primär nur auf ein in diesen enthaltenes Elektron übertragen wird. Ist das Lichtquant groß, d. h. die Strahlung kurzwellig, so kann das Elektron genügend Energie erhalten, um die Kräfte, durch welche es an das betreffende stoffliche Gebilde gebunden war zu überwinden, und diese mit kinetischer Energie begabt zu verlassen. Man spricht dann vom lichtelektrischen Effekt, den man je nach der Bindungsfestigkeit des Elektrons mit sichtbarer, ultravioletter oder auch mit Röntgenstrahlung hervorrufen kann. Und zwar gilt für ein gegebenes Elektron, für dessen Abtrennung die Ablösearbeit s geleistet werden muß, die Gleichung von Einstein

$$e = h\nu = s + \frac{mv^2}{2}$$

wo $\frac{mv^2}{2}$ die kinetische Energie des lichtelektrisch abgelösten Elektrons ist.

Der lichtelektrische Effekt, auch Hallwachseffekt genannt, ist zunächst besonders an Metallen studiert worden, und in der Tat erhielt man bei wachsenden ν Elektronen von zunehmender Geschwindigkeit v, so z. B. bei Anwendung von Röntgenstrahlung die sogenannten sekundären Kathodenstrahlen. Auch von freien, gasförmigen Atomen oder Molekülen kann man Elektronen ganz abtrennen, und es bleiben dabei positiv geladene, freie, gasförmige Ionen zurück.

Absorption des Lichtes kann indessen auch dann eintreten, wenn man einem Stoff Energiequanten von einer zur vollständigen Abtrennung eines Elektrons ungenügenden Größe zuführt. Besonders einfach liegen die Verhältnisse bei isolierten Atomen. Hier kann ein Elektron, wie Bohr annimmt, um den Atomkern nur ganz bestimmte, quantenmäßig ausgezeichnete Bahnen beschreiben, so z. B. das Elektron des Wasserstoffatoms außer der anfangs erwähnten normalen einquantigen Bahn vom Radius $0{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm noch zwei-, drei-, vier- und höherquantige Bahnen, deren Radius 4-, 9-, 16- usw. mal größer als jene ist. Um das Elektron, das unter der anziehenden Wirkung des Kernes steht, von einer nahe dem Kern verlaufenden Bahn auf eine entferntere zu

bringen, muß dem Elektron Energie zugeführt werden; bei dem Zurückspringen auf die nähere Bahn wird Energie abgegeben, und zwar kann beides in Form von Strahlung geschehen. Im ersten Falle handelt es sich um Absorption, im zweiten um Emission der Strahlung. Da bei isolierten Atomen der Energieunterschied zwischen zwei, durch die verschiedenen Elektronenbahnen charakterisierten Zustände ein ganz bestimmter ist, wird, wie die Gleichung (1) zeigt, bei einem solchen Übergang Licht von ganz bestimmter Wellenlänge, d. h. eine Spektrallinie absorbiert bzw. emittiert.

Komplizierter bereits sind die Verhältnisse bei einem zweiatomigen Gasmolekül; denn hier ist der Energieinhalt des Moleküls nicht nur von der Entfernung eines Elektrons von den Atomkernen, sondern auch von dem, vielfältigen Variationen unterworfenen Schwingungszustand der ganzen Atome im Molekül abhängig, so daß in diesem Falle z. B. beim Zurückspringen eines Elektrons von einer höherquantigen Bahn auf die normale die in verschiedenem Schwingungszustand befindlichen Moleküle eines Gases nicht alle die gleiche Spektrallinie, sondern eine aus einer großen Anzahl benachbarten Linien bestehende Bande emittieren. Ganz entsprechend verhält es sich mit der Absorption. Noch verwickelter ist die Sachlage bei einer Flüssigkeit oder einem festen Körper: infolge der gegenseitigen Beeinflussungen der Atome und Moleküle hat man es hier meistens mit einer über ein mehr oder minder breites spektrales Gebiet sich erstreckenden kontinuierlichen Absorption zu tun.

Wenn ein Elektron in einem Gasatom infolge von Lichtabsorption auf eine höherquantige Bahn gebracht wird, so bleibt es in der Regel nur sehr kurze Zeit (etwa 10^{-8} Sek.) in diesem Zustande und springt dann, durch den Kern angezogen, auf eine niederquantige, mitunter direkt auf die ursprüngliche Bahn zurück, wobei im letzteren Falle dieselbe Spektrallinie emittiert wird, die das Atom vorher absorbiert hat. Ein solches Gas stellt den einfachsten Fall eines fluoreszierenden Systems dar.

In komplizierteren Systemen, etwa den besonders von Lenard näher untersuchten, zur Phosphoreszenz befähigten sog. „Phosphoren“, (z. B. Zinksulfidphosphor), kehrt indessen ein durch Licht aus seiner normalen Lage herausgebrachtes Elektron nicht immer gleich in diese zurück. Denn man kann einen solchen Phosphor durch Licht anregen, es speichert die aufgenommene Energie auf und strahlt sie erst allmählich oder gar, wenn die Erregung bei genügend

tiefer Temperatur vorgenommen wird, erst nach Erwärmen, nach beliebig langer Zeit wieder aus.

Wenn auch hier das Elektron, anders als beim lichtelektrischen Effekt, den Phosphor als ganzes nicht verläßt, so besitzt es offenbar genügend kinetische Energie, um sich aus der Wirkungssphäre des Ursprungatoms zu entfernen und an einer anderen Stelle innerhalb des Phosphors zur Ruhe zu kommen. Bei der Rückkehr zum Ursprungsatom, die durch lebhafte Schwingungen der Atome bei höherer Temperatur natürlich begünstigt wird, gibt das Elektron die aufgespeicherte Energie als Phosphoreszenzlicht wieder ab. Die größere Kompliziertheit der Erscheinungen bringt es auch mit sich, daß hier, im Gegensatz zum freien Atom, das ausgestrahlte Licht mit dem erregenden in spektraler Hinsicht nicht identisch ist, sondern immer langwelliger als dieses, woraus auf Grund der Gl. 1 folgt, daß pro ein Lichtquant weniger Energie ausgestrahlt wird als eingestrahlt. Man kann die Loslösung eines Elektrons von einem Atom des Phosphors bei dessen Erregung als einen inneren lichtelektrischen Effekt ansprechen.

Bei Anlegung eines elektrischen Feldes an einem geeigneten belichteten Kristall (Silberchlorid, Zinksulfid, Bleijodid usw.) kann man die losgelösten Elektronen in geordnete Bewegung bringen und einen elektrischen Strom erhalten. Man spricht dann von lichtelektrischer Leitfähigkeit.

2. Natur des Primärvorganges bei der photochemischen Zersetzung von Halogensilber

Berücksichtigt man alle diese Tatsachen, so kann es kaum zweifelhaft sein, daß die primäre Wirkung des Lichtes auch bei dem photographischen Prozeß an den Elektronen des lichtempfindlichen Systems angreift[1]. Nun kann man wohl vom rein chemischen Standpunkt aus als allgemein anerkannt die Ansicht betrachten (12), daß der Primärprozeß sowohl bei der Entstehung des latenten Bildes als auch bei der nach genügend langer Belichtung auftretenden direkten Verfärbung, etwa beim Auskopierprozeß in der Zersetzung von Halogensilber in elementares Silber und Halogen besteht. Findet der Prozeß an der Oberfläche des Kornes statt, so wird das Halogen von dem Bindemittel aufge-

[1]) Die ersten Vermutungen in dieser Richtung hat J. Joly (1905) angestellt Vgl. auch S. E. Sheppard und C. E. K. Mees (1907) (13).

nommen, während das Silber den Kern für die Reduktion des Halogensilbers bei der Entwicklung bzw. die das zersetzte Halogensilber sichtbar verfärbende Substanz bildet. Stellt man sich aber auf diesen Standpunkt und berücksichtigt, daß nach Abschnitt I, 4 im Gitter des festen Halogensilbers seine Elemente in Form von Ionen zugegen sein sollen, so ist die einfachste Vorstellung, die man sich über den primären Vorgang bei der photochemischen Zersetzung des Halogensilbers machen kann die, daß es sich dabei um den Übergang eines Elektrons von einem Halogenion zu einem Silberion unter Bildung neutraler Atome des Halogens und des Silbers handelt. Nach dieser unabhängig von S. E. Sheppard und A. P. H. Trivelli einerseits und vom Verfasser (13) andererseits ausgesprochenen (1921) Ansicht[1]) hat man es auch bei dem photographischen Primärprozeß, ähnlich wie bei der Erregung eines Zinksulfidphosphors, mit einem inneren lichtelektrischen Effekt zu tun.

Diese Auffassung scheint auf den ersten Blick mit gut bewährten Vorstellungen im Widerspruch zu stehen. Während hier das Halogenion, oder genauer gesagt sein Valenzelektron, als derjenige Teil des Systems betrachtet wird, an dem das Licht angreift, wird ja gewöhnlich das Silber als der für die Lichtempfindlichkeit verantwortliche Bestandteil angesehen. Und weiterhin scheint die Tatsache, daß andere Salze, die ebenfalls Chlor- oder Bromionen enthalten, wie z. B. die betreffenden Natrium- oder Kaliumsalze im Gegensatz zu den Silbersalzen im sichtbaren Gebiet nicht im geringsten lichtempfindlich sind, direkt der Auffassung zu widersprechen, daß in den Silbersalzen das Halogenion diese Eigenschaft aufweisen soll. Dieser Widerspruch ist aber nur scheinbar und es sei gezeigt, in welcher Weise die Lichtempfindlichkeit des Halogenions in den Silbersalzen letzten Endes doch durch das Silberion bedingt wird. Da vom Standpunkte der Quantentheorie die Frage, ob Licht bestimmter Wellenlänge einen gegebenen unfreiwilligen Prozeß herbeiführen kann oder nicht, gleichbedeutend ist mit der Frage, ob das betreffende Energiequantum $h\nu$ groß genug ist, um den Energie-

1) Chr. Winther (13) hat schon früher (1913) das Wesen eines photochemischen Oxydationsreduktionsvorganges im Übergang eines Elektrons vom reduzierenden zum oxydierenden Stoff angesehen.

verbrauch des Vorganges zu decken, wollen wir nach den energetischen Verhältnissen der Zersetzung einerseits des Silber- andererseits des Natriumchlorids fragen.

Diese beiden Salze weisen dieselbe Gitterstruktur (Abb. 89) auf und selbst der Abstand zwischen den Ionenmittelpunkten im Gitter ist nahezu identisch ($2{,}81 \cdot 10^{-8}$ cm im NaCl, $2{,}78 \cdot 10^{-8}$ cm im AgCl). Wenn wir also zunächst die bisher benutzte Vorstellung aufrecht erhalten, daß die Ionen starre geladene Kugeln seien, die lediglich infolge ihrer Ladung Kräfte aufeinander ausüben, so ist das Kräftespiel in beiden Salzen weitgehend analog und es lassen sich die energetischen Verhältnisse bei dem Übergang eines Elektrons von einem Chlorion zu einem Kation in den zwei Salzen leicht vergleichen.

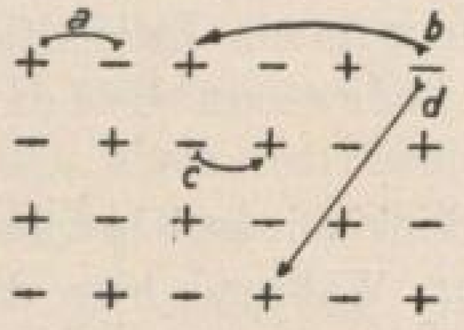


Abb. 92. Elektronenübergang im Gitter.

Es sei noch bemerkt, daß ein solcher Übergang nicht immer zwischen nächstbenachbarten Ionen im Gitter (Abb. 92a und c) erfolgen muß, sondern es kann das vom Chlorion abgelöste Elektron, wenn es genügende kinetische Energie erlangt, auch zu einem weit entfernten Kation (Abb. 92b und d) gelangen und dieses in ein neutrales Atom verwandeln.

Sobald wir aber für beide Salze analoge Übergänge ins Auge fassen, sind auch die entsprechenden energetischen Verhältnisse vergleichbar[1]). In jedem Fall muß das Elektron vom Chlorion abgetrennt werden, was unter Aufwand von Energie vor sich geht, — ein neutrales Chloratom weist Elektronenaffinität auf, d. h. es lagert freiwillig ein Elektron an — und zwar ist auf Grund der gemachten Voraussetzungen dieser Energieaufwand für NaCl und AgCl gleich. Gleich würde auch der Energieaufwand für das Heranbringen des Elektrons an das Kation sein. Verschieden dagegen ist die Energie, die bei der Anlagerung des Elektrons an das Kation frei wird. Auf Grund spektroskopischer Beobachtungen kann man nämlich genau die Energie angeben, die bei der Vereinigung freier gasförmiger Kationen mit Elektronen zu neutralen Atomen frei wird oder die dem Vorzeichen nach umgekehrte Ionisierungsarbeit der

1) Wegen einer genaueren rechnerischen Verfolgung dieser Betrachtung vgl. K. F. Herzfeld (15).

Metallatome: sie beträgt pro ein Grammatom für das Natrium 118 kcal, für das Silber 173 kcal. Man kann sagen, daß das Silberion eine größere Elektronenaffinität besitzt als das Natriumion.

Um also von dem dargelegten Standpunkt aus, der die Ionen als starre Kugeln betrachtet, das verschiedene photochemische Verhalten von AgCl und NaCl zu erklären, muß man die Größe, in bezug auf welche sie sich allein unterscheiden, nämlich den Energiegewinn bei der Anlagerung des Elektrons an das Kation in Rechnung ziehen, indem man ihn von dem für beide Salze gleichen Energieverbrauch x abzieht, der mit den übrigen Phasen des Prozesses verbunden ist. Im Resultat bekommt man so für die Energie, die zur Zersetzung der Salze zugeführt werden muß

$$E_{AgCl} = Nh\nu' = x - 173$$
$$E_{NaCl} = Nh\nu'' = x - 118$$
$$E_{NaCl} - E_{AgCl} = Nh(\nu'' - \nu') = 55 \text{ kcal.}$$

Die Zersetzungsenergie in Atome müßte somit bei NaCl um 55 kcal größer sein als bei AgCl. Bei Heranziehung der Quantenbeziehung (1) heißt das aber, daß zur Zersetzung von NaCl eine größere Frequenz ($\nu'' > \nu'$), also kurzwelligere Strahlung benötigt wird als für AgCl. Diese einfache Betrachtung würde also qualitativ erklären, weshalb zum Unterschied von dem bereits im sichtbaren Gebiet zersetzlichen AgCl das NaCl erst durch Funken- oder Eisenbogenlicht und besonders leicht natürlich durch Röntgenstrahlen verfärbt werden kann (14). Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß diese Verfärbung des Steinsalzes im kurzwelligen Licht als ein vollkommenes Analogon zu der photochemischen Zersetzung der Silberhalogenide angesehen werden kann.

Bei der obigen Betrachtung ist also die Voraussetzung gemacht worden, daß der Energieaufwand zur Überführung des Elektrons vom Anion zum Kation nicht nur vom Anfangszustand (Bindungsfestigkeit im Chlorion), sondern auch vom Endzustand (Anlagerung an Ag^+ bzw. Na^+) abhängig ist, d. h. das Elektron, um es drastisch zu sagen, „weiß" schon bei seiner Abtrennung vom Chlorion, ob es bei einem Ag^+ oder Na^+ zur Ruhe gelangen wird und richtet danach seine Energieaufnahme aus der Strahlung. Wie befremdend eine solche Vorstellung auf den ersten Blick erscheinen mag (16), so darf nicht vergessen werden, daß die Bohrsche Theorie etwas ganz ähnliches bei der Absorption einer Spektrallinie durch ein Atom postuliert. Das auf einer niederquantigen Bahn befindliche

Elektron muß offenbar schon bei der Aufnahme der Energie „wissen“, welchen Energiebetrag es braucht, um auf eine der möglichen höherquantigen Bahnen zu gelangen.

Indessen gibt es noch eine andere Möglichkeit, sich von dem so verschiedenen Verhalten von AgCl und NaCl Rechenschaft zu geben. Verschiedene Tatsachen sprechen nämlich überzeugend dafür, daß entgegen der bisher stillschweigend gemachten Annahme, das Cl-Ion im Silberchlorid und Natriumchlorid sich nicht im gleichen Zustand befindet. Betrachtet man z. B. den äußeren lichtelektrischen Effekt oder die lichtelektrische Leitfähigkeit von Salzen, d. h. die unter dem Einfluß von Licht erfolgte vollständige Abtrennung der Elektronen vom Salz oder ihre freie Beweglichkeit innerhalb des Salzes. Mit dem vorher betrachteten photochemischen Prozeß haben diese Effekte die Abtrennung des Elektrons vom Anion gemeinsam, die Anlagerung an das Kation findet dagegen bei ihnen nicht statt. Wenn also das Chlorion im AgCl und NaCl sich im gleichen Zustande befände, müßte das Verhalten der beiden Salze in bezug auf die genannten Effekte gleich sein. Daß ist indessen durchaus nicht der Fall.

Bei AgCl tritt bei ultravioletter Bestrahlung der äußere lichtelektrische Effekt auf, bei NaCl ist er nicht nachgewiesen worden. Und während AgCl bei Bestrahlung mit 400 mμ elektrisch leitet, konnte bei reinem Steinsalz auch für 186 mμ lichtelektrische Leitfähigkeit nicht beobachtet werden[1]).

Wir müssen daraus schließen, daß der Zustand des Chlorions im AgCl nicht identisch ist mit dem im NaCl, und daß deshalb wenigstens der eine, höchstwahrscheinlich aber beide Zustände auch von dem des freien Cl-Ions verschieden sind. Diese Verschiedenheit läßt sich aus allgemeinen Gründen erwarten, sie rührt daher, daß die Elektronenbahnen eines Ions im Gitter durch benachbarte Ionen deformiert werden.

IV. Über Deformation der Elektronenbahnen. (17, 18.)

1. Allgemeines.

Die Notwendigkeit dieser Deformationserscheinungen ergibt sich schon für den Fall, daß man ein neutrales Atom in ein homogenes elektrisches Feld, etwa zwischen die Be-

1) Freundliche Privatmitteilung von Herrn Prof. B. Gudden.

legungen eines Kondensators bringt. In der Abb. 93a ist die Elektronenhülle des Atoms durch den negativ geladenen Kreis angedeutet; in dessen Mittelpunkt befindet sich also der Schwerpunkt der negativen Ladung des Atoms und auch der positiv geladene Kern. Im elektrischen Feld eines Kondensators (Abbildung 93b) wird nun der negative Kreis zur positiven Belegung des Kondensators, der positive Kern zur negativen Belegung hingezogen; die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen gehen also auseinander. Das Atom ist deformiert, oder genauer physikalisch ausgedrückt, polarisiert. Ganz Ähnliches gilt für ein

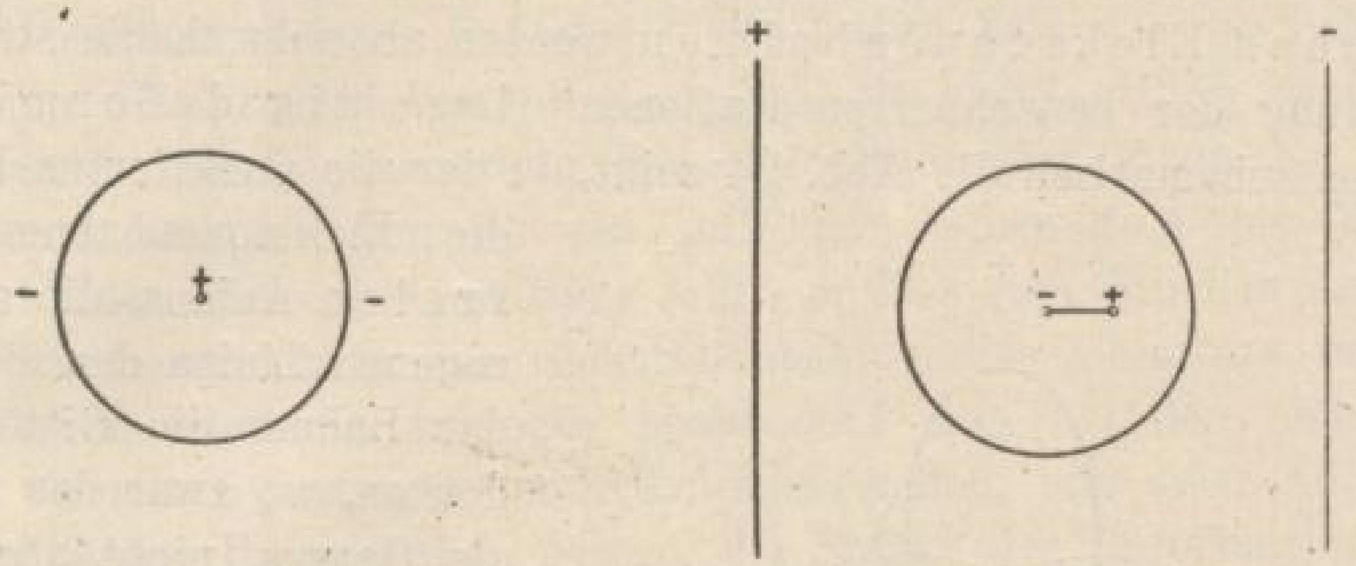


Abb. 93 a. Abb. 93 b.
Polarisation (Deformation) eines neutralen Atoms im elektrischen Felde.

Ion, das sich nur dadurch vom neutralen Atom unterscheidet, daß die Gesamtladung seines Kernes anders ist als die der Elektronenhülle. Da nach der elektromagnetischen Lichttheorie ein Atom oder Ion im elektrischen Felde der Lichtwellen eine analoge Polarisation erfährt, wodurch die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle vermindert und der Lichtstrahl somit gebrochen wird, so kann die sogenannte Lorentz-Lorenzsche Molrefraktion[1]) als Maß für diese Polarisierbarkeit oder Deformierbarkeit dienen.

Komplizierter sind die Verhältnisse, wenn ein solches Ion in das inhomogene Feld eines Nachbarions gebracht wird. Hier müssen wir die Struktur der Elektronenhülle näher ins Auge fassen. Kommt ein negatives Ion von der in Abb. 88 angedeuteten

1) Darunter versteht man den Ausdruck $R = \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot V$, wo V das Volumen, in dem ein Mol der betreffenden Atome, Ionen oder Moleküle enthalten ist, n den Brechungsindex bei der gegebenen Konzentration bedeutet.

Struktur (Cl^-) mit einem einzelnen positiven Ion zu einer freien Molekel zusammen, so werden alle Bahnen des Anions in der Richtung zur positiven Ladung des Kations hingezogen; auch hier wird also das Ion als Ganzes polarisiert, wobei diejenigen elliptischen Elektronenbahnen des Anions, die näher dem Kation verlaufen, im allgemeinen viel stärker deformiert werden als die weiter von ihm entfernten. Wiederum anders sind die uns hier besonders interessierenden Verhältnisse, wenn ein *Anion im Kristallgitter* etwa von NaCl oder AgCl symmetrisch von mehreren Seiten von Kationen umgeben ist. Hier tritt natürlich *keine einseitige Polarisation des ganzen Anions* ein, die einzelnen *elliptischen Elektronenbahnen* werden aber durch die stärkere Wirkung der benachbarten Kationen *einseitig deformiert*, wie es schematisch die Abb. 94 zeigt, in der die punktierten Linien die Elektronenbahnen des *freien* Anions, die ausgezogenen Linien den Verlauf der Bahnen im Gitter andeuten, wo zwar das Anion als Ganzes, nicht aber die einzelne Bahn symmetrisch von deformierenden, positiv geladenen Ionen umgeben ist[1]). Als Maß für die Deformierbarkeit der Bahnen werden wir beim Vergleich von Ionen, die eine gleiche Zahl von Außenelektronen haben, ebenfalls die Molrefraktion des ganzen Ions heranziehen können.

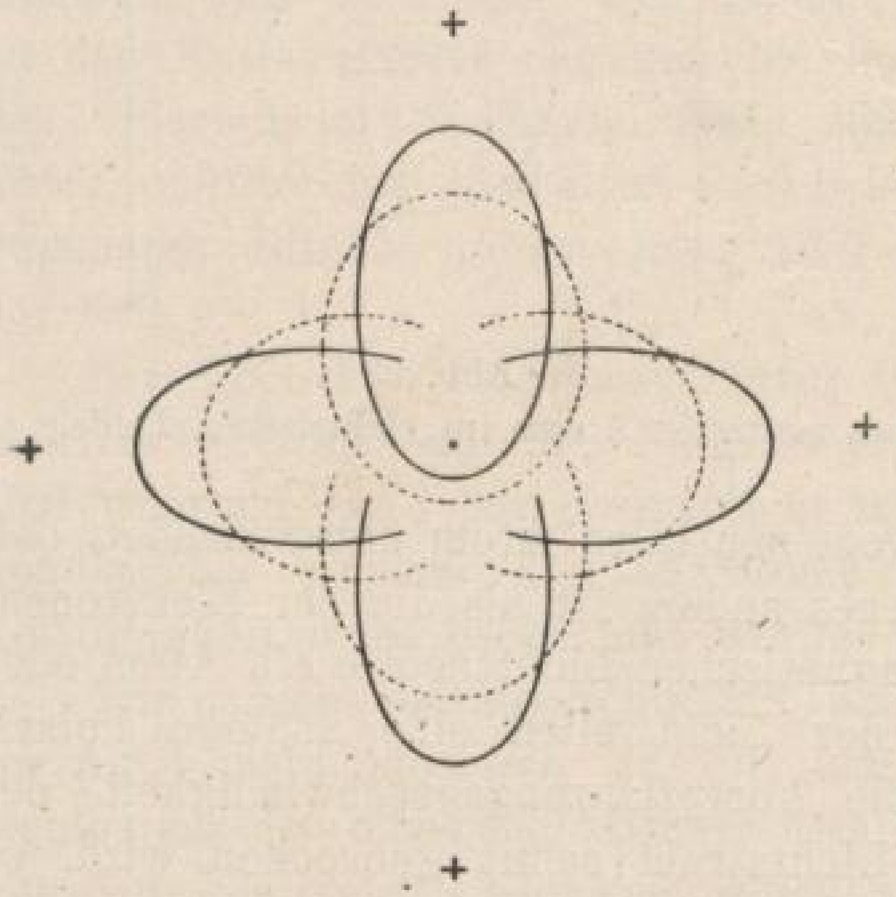


Abb. 94. Deformation der Elektronenbahnen eines Anions im Gitter.

Diese Deformationseffekte üben nun auf die Eigenschaften salzartiger Verbindungen einen oft ausschlaggebenden Einfluß aus. Sie machen sich schon bei den Alkalihalogeniden klar bemerkbar durch die Änderung, die die optischen Eigenschaften der Ionen

1) Es sei erwähnt, daß auch die Elektronenbahnen der Kationen durch die abstoßende Wirkung der negativen Ladung der sie umgebenden Anionen beeinflußt werden: da aber dieser Effekt für die uns hier interessierenden Silbersalze von untergeordneter Bedeutung ist, wollen wir darauf nicht näher eingehen.

bei ihrem Zusammentreten zum Salz erfahren (17). So sollte die Lorentz-Lorenzsche Molekularrefraktion der kubischen Alkalihalogenide gleich der Summe der Refraktionen der beteiligten freien Ionen sein, wenn ihre Elektronenhüllen im festen Salz unverändert wären.

Tabelle 5. Molrefraktion einiger Alkalihalogenide

Salz	NaCl	NaBr	NaJ	KCl	KBr	KJ
R_{Salz}	8,52	11,56	17,07	10,85	13,98	19,75
$R_{Ionen}-R_{Salz}$	0,98	1,61	2,67	0,38	0,92	1,72

Die Refraktion des freien K-Ions beträgt 2,23, die des Cl-Ions 9,00; für das feste Salz wäre somit 11,23 zu erwarten. In Wirklichkeit beträgt aber die Refraktion des festen KCl, wie die Tabelle zeigt, nur 10,85. Der Wert $R_{Ionen}-R_{Salz} = 11{,}23-10{,}85 = 0{,}38$ zeigt somit die Verminderung der Refraktion der Ionen bei der Salzbildung an und kann als ein Maß der Deformation der Ionen dienen. Eine nähere Betrachtung zeigt, daß es sich dabei in erster Linie um Deformation der Elektronenbahnen des Chlorions durch die K-Ionen handelt. Analoges beobachtet man bei den anderen in der Tabelle 5 angegebenen Alkalihalogeniden, und zwar nimmt, wie die Zahlen $R_{Ionen}-R_{Salz}$ zeigen, die Stärke der Deformation zu sowohl bei den K- als auch bei den Na-Salzen in der Reihenfolge Chlorid, Bromid, Jodid, d. h. mit steigendem Radius des Anions. Wir sagen, daß *die Deformierbarkeit der Halogenionen von Cl^- zu J^- zunimmt*; und dies ist auch verständlich, da die als Maß der Deformierbarkeit dienende Refraktion der freien Ionen von Cl^- (9,00) über Br^- (12,67) zu J^- (19,24) wächst.

Weiterhin ersehen wir aus der Tabelle, daß das kleinere Natriumion auf alle drei Halogenionen eine stärkere deformierende Wirkung ausübt als das größere Kaliumion, was auch ohne weiteres verständlich ist, da die im Mittelpunkt des Ions gedachte Überschußladung des Kations im Falle des Na näher an die Elektronenhülle des Anions herankommen kann als im Falle des K. *Die deformierende Wirkung der Kationen auf Anionen wächst nicht nur mit fallendem Radius, sondern auch mit steigender Ladung des Kations* und ist z. B. beim Mg^{++} wesentlich größer als beim Na^+.

2. Einfluß der Struktur des Kations.

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Deformation der Anionen durch Kationen erweist sich nun auch der Bau der äußeren

Elektronenhülle des Kations. Die bisher erwähnten Kationen des Na, K, Mg weisen alle den Edelgascharakter auf. Geht man nun zu Salzen von Kationen mit einer äußeren Elektronenhülle mit 18 Elektronen wie Ag^+, Cu^+ (vgl. I, 3), mit 20 wie Tl^+, Pb^{++} oder auch zu anderen nicht edelgasähnlichen Typen, wie Cu^{++}, Ni^{++} über, so werden die Deformationserscheinungen besonders auffällig, denn sie kommen schon in der Färbung der Verbindungen zum Vorschein. So ist z. B. sowohl das freie Jodion als auch das freie Bleiion farblos, wie man aus dem Verhalten deren zahlreicher Salze sowohl im festen als auch im gelösten Zustande schließen muß. Wenn somit das Bleijodid gelb[1]) ist, so muß, worauf zuerst J. Meisenheimer hingewiesen hat (1921), bei der Vereinigung dieser farblosen Ionen die Elektronenhülle mindestens eines von ihnen eine Veränderung, eine Deformation erfahren haben. Daß es sich in solchen Fällen meistens um die Einwirkung des Kations auf das Anion handelt, erkennt man aus den besonders instruktiven Beispielen der Nickel- und Kuprihalogenide.

NiF_2	$NiCl_2$	$NiBr_2$	NiJ_2
gelblich	gelb-braun	dunkelbraun	schwarz
CuF_2	$CuCl_2$	$CuBr_2$	(CuJ_2)
farblos	gelb-braun	braun-schwarz	unstabil

Die Tatsache, daß CuF_2, sowie $CuSO_4$ in wasserfreiem Zustand praktisch farblos sind, zeigt, daß das freie gasförmige Cu^{++}-Ion farblos sein muß, und die intensive blaue Farbe der wäßrigen Kupfersalzlösungen somit dem hydratisierten Cu-Ion, d. h. dem Komplex $Cu(4H_2O)^{++}$ zukommt. Auch die grüne Farbe der Ni-Salzlösungen kann nicht dem freien Ni-Ion zukommen, denn das wasserfreie NiF_2, $NiSO_4$ und $Ni(ClO_4)_2$ sind nur schwach gelb gefärbt, so daß auch das freie gasförmige Ni-Ion, wenn überhaupt, gelblich gefärbt sein dürfte. Wenn nun das Chlorid, Bromid und Jodid des Nickels eine der Intensität und Tiefe nach in der angegebenen Reihenfolge stark zunehmende Farbe zeigen, so müssen wir das als einen Hinweis auf die Deformation der Elektronenbahnen der Halogenionen durch das Nickelion betrachten und deuten die Verstärkung der Färbung als Folge der uns auf Grund

1) Farbig sind solche Stoffe, die sichtbares Licht absorbieren, deren Elektronen somit schon unter der Wirkung relativ kleiner $h\nu$ (im Vergleich zum Ultraviolett) befähigt sind Quantensprünge auszuführen.

der Refraktionsdaten bekannten von F^- zum J^- stark zunehmenden Deformierbarkeit dieser Ionen.

Die in den genannten Fällen durch Hervortreten der Farbe sich bemerkbar machende Deformation der Anionen werden wir uns, entsprechend den eben erläuterten Gesichtspunkten, als ein Herüberziehen der Elektronenbahnen des Anions in der Richtung zum Kation denken. Im besten Einklang mit dieser Vorstellung steht das Verhalten der Kuprihalogenide: bereits das Br^- im $CuBr_2$ ist sehr stark deformiert, wie aus der schwarzen Farbe dieses Salzes hervorgeht. Nun werden die Elektronen des noch leichter deformierbaren J^- so stark in der Richtung zum Cu^{++} herübergezogen, daß sich zwischen Cu und $2J^-$ überhaupt nicht mehr gemeinsame stabile Elektronenbahnen auszubilden vermögen, und ein Elektron ganz zur Kation übergeht unter Bildung von CuJ und J; das CuJ_2 ist bekanntlich bei gewöhnlicher Temperatur nicht existenzfähig.

Die Farbe der Salze von im freiem Zustande farblosen Ionen scheint also ein sehr geeignetes Kriterium für die Stärke der Deformationserscheinungen zu sein. Wir werden deshalb nicht fehl gehen, wenn wir aus der Tatsache, daß AgBr, AgJ, Ag_2O, Ag_2S gefärbt, während die entsprechenden Natriumverbindungen farblos sind, schließen, daß die betreffenden Anionen Br^-, J^-, O^{--}, S^{--} vom Silberion stärker deformiert werden als vom Natriumion. Offenbar besteht ein Zusammenhang zwischen diesem Unterschied im Verhalten des Na und Ag und der früher schon erwähnten Tatsache, daß bei der Vereinigung von Ag^+ mit einem Elektron mehr Energie (173 kcal) frei wird als beim Na^+ (118 kcal). Die stärkere Elektronenaffinität des Ag^+ zum Elektron bedingt, wie es scheint, auch seine stärker anziehende und deformierende Wirkung auf die Elektronenbahnen benachbarter Anionen.

Wie hier nur kurz erwähnt werden kann, lassen sich (17) vom Standpunkte der Vorstellung, daß die Elektronenbahnen leicht deformierbarer Anionen durch Kationen ohne Edelgascharakter (Schwermetallkationen) stärker deformiert werden als durch solche vom Edelgastypus (Leichtmetallkationen), manche der charakteristischen Unterschiede zwischen den Salzen der Leicht- und Schwermetalle in bezug auf Gitterabstände, Gitterenergie, elektrolytische Leitfähigkeit, Löslichkeit, Komplexbildung ungezwungen deuten.

Von großer Bedeutung für das photochemische Verhalten der Salze ist nun der Umstand, daß diese Deformationserscheinungen durch Schwermetallkationen oft *zu einer Erleichterung der Abtrennung eines Elektrons vom Anion führen.* Besonders überzeugend spricht dafür die Feststellung von *Gudden* und *Pohl* (19), daß das Auftreten der lichtelektrischen Leitfähigkeit bei salzartigen Verbindungen parallel geht der auf Grund ganz andersartiger Erscheinungen beurteilten Stärke der Deformation der Anionen. So ist sie fast ausschließlich bei Salzen mit Kationen ohne Edelgascharakter zu finden gewesen. Eine Ausnahme unter den bisher untersuchten Salzen bilden nur die Sulfide der doppelt geladenen Ionen Ca^{++}, Sr^{++}, Ba^{++}. Es ist aber gerade das Schwefelion ganz besonders leicht deformierbar, wie sowohl aus seiner hohen Molrefraktion (gegen 20), als auch aus der intensiven Farbe vieler Sulfide der Schwermetalle hervorgeht. Und gerade letztere Verbindungen bieten ein lehrreiches Beispiel für den Parallelismus zwischen der Deformation der Elektronenbahnen und der leichten Abtrennbarkeit der Elektronen: denn die schwarzen Sulfide Ag_2S, CuS weisen auch ohne Belichtung metallische, d. h. Elektronenleitfähigkeit auf, so daß in ihnen ein Teil der Elektronen spontan, ohne Zufuhr äußerer Energie vom Anion abgetrennt und innerhalb des Gitters frei beweglich ist.

3. Übergänge zwischen Ionenbindung und der nichtpolaren Bindungsart.

Nun bilden auch die Silberhalogenide AgCl, AgBr, AgJ typische Beispiele von Salzen mit stark und zwar in der angegebenen Reihenfolge zunehmend deformierten Anionen. Es sind dafür schon früher mehrere Beweise angeführt worden, hier sei nur an die gelbe Farbe von AgBr und AgJ erinnert und erwähnt, daß auch die Schwerlöslichkeit dieser Salze im direkten Zusammenhang mit der Deformation der Anionen steht. Ein neues Argument haben kürzlich H. G. *Grimm* und A. *Sommerfeld* (20) auf Grund der Kristallstruktur dieser Verbindungen hinzugefügt. Das AgCl und AgBr kristallisieren im Steinsalzgitter (Abb. 2), das AgJ ist in zwei Modifikationen bekannt: bei gewöhnlicher Temperatur ist es hexagonal (Wurtzitgitter), oberhalb 114,6° kubisch (Zinkblendegitter). Beide Modifikationen haben aber das gemeinsam, daß in ihnen jedes Atom nicht wie im Steinsalzgitter 6, sondern nur 4 es umgebende nächste Nachbarn hat. Ein Silberatom befindet sich im Mittelpunkt eines Tetraeders, dessen Ecken von Jodatomen besetzt sind und umgekehrt. Nun weisen *Grimm* und *Sommerfeld* darauf hin, daß diese „tetraedrische Bindung“, deren Prototyp das Diamantgitter ist, nur bei solchen elementaren Stoffen anzutreffen sind, die vier Valenzelektronen besitzen (C, Si, Se ,Ge, Sn) und bei solchen binären Verbindungen, in welchen die Summe der Valenzelektronen 8 beträgt ($\overset{1+7}{CuCl}$, $\overset{1+7}{AgJ}$, $\overset{2+6}{ZnS}$, $\overset{3+5}{AlN}$, $\overset{4+4}{SiC}$

usw.). Sie schließen deshalb, daß in allen diesen Kristallen ein ähnlicher Bindungsmechanismus und deshalb auch eine ähnliche Elektronenanordnung wie im Diamanten anzunehmen ist. Nun stellt Diamant, im Gegensatz zu dem Ionengitter des NaCl, ein typisches Atomgitter dar, in welchem die verbundenen neutralen Atome keinen polaren Gegensatz aufweisen. Die Bindung zwischen zwei solchen Atomen denkt man sich mit Bohr, G. N. Lewis, I. Langmuir (21) u. a. durch zwei den beiden Atomen gemeinsame Elektronen besorgt, deren Bahnen man sich mit C. A. Knorr (22) u. a. als langgestreckte Ellipsen vorstellen kann, die in der Nähe der beiden Kerne vorbeilaufen und deren große Achse in deren Verbindungslinie liegt. Die nach den Ecken des Tetraeders gerichtete Valenzkraft wird somit durch die Richtung der zwei gemeinsamen Elektronenbahnen bestimmt und dasselbe werden wir für die anderen Fälle der tetraedrischen Bindung, etwa für das AgJ anzunehmen haben. Auch hier werden sich die pro 2 Atome im Durchschnitt vorhandenen 8 Elektronen zu Paaren zwischen jedes Atom und seine 4 nächsten Nachbarn gruppieren und bei ihrer Bewegung nach den Ecken des Tetraeders streben. Der Unterschied gegen den Diamanten liegt hauptsächlich darin, daß im letzteren wegen der Gleichheit der verbundenen Atome die Elektronenbahnen in Bezug auf die beiden Kerne vollkommen symmetrisch verlaufen müssen, während in den binären Verbindungen im allgemeinen anzunehmen ist, daß die gemeinsamen Elektronenbahnen sich dem einen Atomkern mehr nähern als dem anderen. Die Lage der Elektronenbahnen bestimmt aber natürlich die Abstufung der Polarität der Elemente in der Verbindung. Würden z. B. im AgJ alle 8 Elektronen ausschließlich dem Jod zugehören, so hätten wir das aus scharf getrennten Ionen bestehende (Ag^+) (J^-) vor uns. Würden hingegen die Elektronenbahnen vollkommen symmetrisch zwischen Ag und J laufen, so könnte man in einem bestimmten Augenblick jedem Atom 4 Elektronen zuschreiben und müßte diese Verteilung durch die ganz unwahrscheinliche Formel (Ag^{3-}), (J^{3+}) darstellen. Da nun die tetraedrische Anordnung auf eine gewisse Zugehörigkeit der 8 Elektronen auch zum Silber hinweist, erscheint auch die erste Formel als unwahrscheinlich, und man wird einen Zwischenzustand zwischen den erwähnten Extremen anzunehmen haben, etwa einen Zustand, der der Bindung neutraler Atome (Ag), (J) sich nähern dürfte. Danach würde das AgJ dem Typus der nichtpolaren (auch homöopolar genannten) Verbindungen näher stehen als dem der polaren, aus Ionen aufgebauten Salzen.

Dieses Ergebnis dürfte einerseits von Bedeutung für das photochemische Verhalten des AgJ sein, das ja in mancher Hinsicht von dem des AgCl und AgBr abweicht. Andererseits bildet es eine wesentliche Stütze für die oben geschilderte Deformationsauffassung. Die freien edelgasartigen Ionen J^-, O^{--}, S^{--} mit ihren acht Außenelektronen werden wohl sicherlich einen höheren Grad der Symmetrie als die tetraedrische aufweisen. Die Elektronenbahnen dieser Anionen müssen somit in den erwähnten Verbindungen mit tetraedrischer Bindung durch die deformierenden Wirkungen der Kationen stark von ihrem Verlauf in freiem Ion abgelenkt und in der Richtung zum Kation herübergezogen werden; und es ist deshalb kein Zufall, daß diese Bindungsart nur bei den stark deformierenden Kationen ohne Edelgascharakter $(Zn^{++}$, Ag^+, $Cu^+)$ oder von äußerst kleinem Radius (Be^{++}) und bei stark deformierbaren Anionen Cl^-, Br^-, J^-, O^{--}, S^{--} anzutreffen ist. Und während bei Silbersalzen die Tetraederbindung erst beim Jodid auftritt, vermag das kleinere Kuproion bereits die weniger deformierbaren Cl- und Br-Ionen in den Tetraederverband hineinzuzwängen.

4. Bedeutung für den photographischen Primärvorgang. [1])

Alle diese Tatsachen sprechen unzweideutig dafür, daß die Elektronenbahnen der Ionen bei dem Eintreten in den Gitterverband mehr oder weniger starke Veränderungen erfahren, und daß diese Veränderungen bei Halogenionen in den Silbersalzen stärker sind als in den entsprechenden Natriumsalzen. Der Unterschied im photochemischen Verhalten, etwa des AgCl und NaCl, braucht also nicht, wie das in Abschnitt III, 2 angenommen wurde, direkt dadurch bedingt zu sein, daß der Energiegewinn bei der Anlagerung des Elektrons an das Silberion größer ist als im Falle des Natriumions. Berücksichtigt man den besprochenen augenfälligen Zusammenhang zwischen der Stärke der Deformationserscheinungen und der Abtrennbarkeit der Elektronen von Anionen, so ist es von vornherein sehr wahrscheinlich und kann auf Grund des Verhaltens in bezug auf die lichtelektrischen Erscheinungen (III, 2) als erwiesen gelten, daß eben schon die Abtrennung des Elektrons vom Chlorion im AgCl durch einen kleineren Energieaufwand erfolgen kann als im NaCl. In dem metallisch leitenden Silbersulfid können von manchen Ionen schon unter der Wirkung der Wärmeschwingungen Elektronen abdissoziieren; im AgCl oder AgBr reicht offenbar das Energiequantum des sichtbaren Lichtes aus, um von besonders stark [2]) deformierten Halogenionen Elektronen ganz abzuspalten. Ein solches Elektron kann dann nach Durchlaufen einer kleineren oder größeren Strecke an einem Silberion haften bleiben, doch ist jetzt, entgegen der im Abschnitt III, 2 angestellten Betrachtung, die Energie des sekundären Prozesses der Anlagerung des Elektrons an das Silberion bei Anwendung der Quantenbeziehung nicht in Rechnung zu setzen, das Elektron braucht bei der Lichtabsorption nicht zu „wissen", was mit ihm später geschehen wird. Die spezifische Rolle des Silbers für das Zustandekommen der Lichtempfindlichkeit

---

1) Einige allgemeine Betrachtungen von ganz anderem Charakter über den Einfluß der Deformation von Elektronenbahnen auf photochemische Vorgänge wurden bereits im Jahre 1917 (28) von F. Weigert angestellt.

2) Daß der Grad der Deformation der Halogenionen im Gitter verschieden sein kann, ergibt sich daraus, daß infolge der Wärmeschwingungen die Entfernung zwischen den Halogen- und den Ag-Ionen und deshalb auch die Stärke des deformierenden Feldes Variationen unterworfen ist. So erklärt sich auch die bei derartigen Verbindungen z. B. AgBr, ZnO, $PbBr_2$ usw.) oft beobachtete Farbvertiefung mit steigender Temperatur.

seiner Salze würde danach in der Fähigkeit seines Kations liegen, Anionen stark zu deformieren.

Außer dieser Möglichkeit läßt aber die Deformationsvorstellung noch eine andere Auffassung des Primärvorganges zu. Es wurde schon früher hervorgehoben (III, 1), daß die Energie eines Lichtquants wohl allgemein, also auch bei allen photochemischen Vorgängen, primär auf ein Elektron übertragen wird. Und so wird z. B. die Photolyse des Jodwasserstoffs, deren Bruttogleichung nach Versuchen von E. Warburg (23) zu schreiben ist

$$h\nu + 2HJ = H_2 + J_2$$

auf Grund einer Vorstellung von O. Stern und M. Volmer (24) neuerdings so gedeutet (25), daß das Lichtquant von einem HJ-Molekül absorbiert wird, wobei ein Elektron auf eine höherquantige Bahn gehoben wird, und das nach der Gleichung

$$h\nu + HJ = (HJ)'$$

entstandene energiereichere Molekül (HJ)', mit einem zweiten normalen Molekül reagiert:

$$(HJ)' + HJ = H_2 + J_2$$

W.P.J.

Etwas Ähnliches könnte auch für die Photolyse von festen Salzen, etwa von AgBr gelten. Es wäre denkbar, daß ein kleines absorbiertes $h\nu$ nicht eine vollkommene Abtrennung eines Elektrons vom Bromion herbeiführt, sondern, wie dies S. E. Sheppard, A. P. H. Trivelli und R. P. Loveland (26) in einem speziellen Fall angenommen haben, das Elektron auf eine höhere Quantenbahn hebt, und daß das so energiereicher gewordene Bromion sich mit einem Silberion unter Bildung der neutralen Atome umsetzt

$$(Br^-)' + Ag^+ = Br + Ag$$

Für diese Auffassung scheint der Befund von Eggert und Noddack (27) zu sprechen, wonach die Empfindlichkeitsgrenze des bindemittelfreien AgBr nahe mit seiner langwelligen Absorptionsgrenze (460 mμ) zusammenfällt. Diese Absorptions*grenze* entspricht demjenigen Vorgang, der unter kleinster Energieaufnahme stattfinden kann, und als ein solcher Vorgang wäre bei einem freien neutralen Atom (oder Kation) sicherlich die Hebung eines Elektrons auf die nächste Quantenbahn und nicht seine Ablösung vom Atom zu betrachten. Ob aber in den negativen Halogenionen das überschüssige Valenzelektron derartige verschiedenquantige Energiestufen annehmen kann, ist weder für ein freies, und um so weniger für ein in das Gitter eingebautes Halogenion bekannt. Beobachtungen von Gudden und Pohl (11) über lichtelektrische

Leitfähigkeit sprechen vielmehr dafür, daß im Gitter verschiedener Stoffe bereits der langwelligen Absorptionsgrenze die Abtrennung von Elektronen entspricht.

Der Unterschied im photochemischen Verhalten des AgBr und NaBr läge jedenfalls auch vom Standpunkte dieser Auffassung in der so verschiedenen Lage der Absorptionsgebiete (Farbe) des Bromions in den beiden Salzen, was ja ebenfalls durch die stark deformierende Wirkung des Silberions bedingt wird.

Diese allgemeinen Betrachtungen zeigen, von welchem entscheidenden Einfluß auf die Eigenschaften der am photochemischen Prozeß beteiligten Elektronen die Natur der elektrischen Felder ist, in denen sich die betreffenden Atome oder Ionen befinden. Es sei nun versucht, diese Vorstellungen auf speziellere Systeme anzuwenden. Von dem großen Komplex der Probleme der Photographie ist bis jetzt nur eines, nämlich das der spektralen Empfindlichkeit, systematisch von dem neuen Standpunkt aus verfolgt worden. Die betreffenden Untersuchungen, die auf Anregung und im Laboratorium des Verfassers durch W. Frankenburger begonnen und von W. Steiner (29) fortgesetzt worden sind, wurden nicht an den in der Photographie verwendeten Emulsionen, sondern an reinem Halogensilber ausgeführt, um bei der ersten Orientierung von etwaigen Einflüssen des Bindemittels frei zu sein. Und zwar wurde die direkte Verfärbung der Präparate ohne vorherige Entwicklung untersucht. Die Versuche galten dabei in erster Linie der Frage, wie die spektrale Empfindlichkeit des Halogensilbers durch adsorbierte Stoffe beeinflußt wird.

V. Beeinflussung der spektralen Empfindlichkeit von Silberbromid und Silberchlorid durch adsorbierte Stoffe.

Den Ausgangspunkt der zu beschreibenden Versuche bildete die seit langem bekannte, in der Literatur wohl zuerst von H. Vogel (1863) erwähnte Tatsache, daß die Lichtempfindlichkeit von Halogensilberfällungen in hohem Grade von den Fällungsbedingungen abhängt. Die beim Überschuß von Silbernitrat erhaltenen Niederschläge verfärben sich im Tageslicht viel schneller und viel weitgehender als die in Gegenwart eines Überschusses von Alkalihalogenid gefällten. Dieses Verhalten hat in der praktischen Photographie gewisse Anwendungen gefunden, z. B. bei Auskopierpapieren und bei Jodsilber-Kollodiumschichten, zu welchen zur Erhöhung der Lichtempfindlichkeit des Halogensilbers überschüssige lösliche

Silbersalze zugefügt werden [1]). In theoretischer Hinsicht wurde jedoch der erwähnten Tatsache keine Beachtung geschenkt. Soweit man überhaupt nach einer Erklärung gesucht hat, sah man sie in einer sekundären, rein chemischen Wirkung der das Bromsilber umgebenden Silbernitratlösung, die auf Grund folgender Reaktion als chemischer Akzeptor für das bei der Zersetzung entstehende Brom fungiert:

$$Br_2 + AgNO_3 + H_2O = AgBr + HOBr + HNO_3 \qquad (2)$$

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß diese Erklärung zum Teil wenigstens das Richtige trifft. Nun haben wir aber im Abschnitt II gesehen, daß die unter den beschriebenen, verschiedenen Bedingungen gefällten Niederschläge sich voneinander und von dem mit äquivalenten Mengen gefällten reinen Halogensilber sehr wesentlich auch in bezug auf die Gestaltung ihrer Oberfläche unterscheiden, indem man beim Überschuß von Silbernitrat bzw. Alkalihalogenid den positiv geladenen Silberkörper (Abb. 91 a) bezw. den negativ aufgeladenen Halogenkörper (Abb. 91 b) erhält, während das reine Halogensilber als elektrisch neutral angesehen werden kann (Abb. 90). Da die Oberfläche dieser Präparate somit in elektrostatischer Hinsicht sehr ausgeprägte Unterschiede aufweist, ist es von vornherein durchaus denkbar, daß sich dieser Unterschied auch in dem, dem primären photochemischen Vorgang zu Grunde liegenden Übergang eines Elektrons von einem Halogenion zu einem Silberion auswirkt. Natürlich wäre es von Bedeutung, auf Grund der entwickelten Vorstellungen diesbezüglich etwas Näheres voraussagen zu können.

Vom Standpunkte der einfachen, im Abschnitt III, 2 dargelegten Betrachtung der Ionen als starrer Kugeln, die nur durch ihre Überschußladungen Kraftwirkungen aufeinander ausüben, schien es in der Tat möglich zu sein, derartige Voraussagen zu machen. Es soll der durch einen Pfeil angedeutete Elektronenübergang auf der Oberfläche eines Bromsilberkornes einmal für normales Salz (Abbildung 95 a), das andere Mal für den Silberkörper (Abb. 95 b) verglichen werden. Der Hauptunterschied zwischen diesen zwei Fällen

---

1) R. Schwarz und Mitarbeiter (30) fanden, daß getrocknete Präparate von Halogensilber im Lichte weniger Halogen abgeben, wenn sie eine Beimengung vom festen Silbernitrat als wenn sie eine solche von Alkalihalogenid enthalten. Da das freie Halogen infolge der Reaktion mit Silbernitrat zum Teil wenigstens dem Nachweis entgeht, ist die Versuchsanordnung zum Vergleich der photochemischen Empfindlichkeit des „Silberkörpers“ und des „Halogenkörpers“ nicht geeignet.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

liegt darin, daß während in der normalen Oberfläche das das Elektron aufnehmende Silberion von fünf Seiten von Bromionen umgeben ist, ein adsorbiertes Silberion des Silberkörpers nur einem Bromion der Kristalloberfläche benachbart ist. Die vier Bromionen üben aber auf das Elektron, das zu dem von ihnen umschlossenen Silberion übergeht, abstoßende Kräfte aus und werden deshalb den Übergang erschweren, d. h. der Übergang (b) beim Silberkörper müßte unter einem geringeren Energieaufwand möglich sein als der Übergang (a) in der normalen Oberfläche. Nach der Gleichung (1)

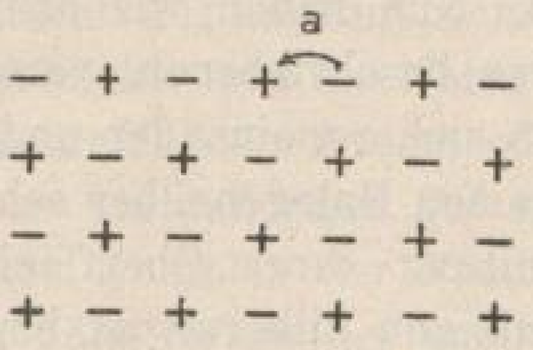


Abb. 95 a.

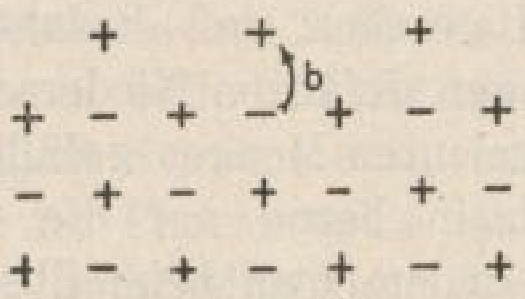


Abb. 95 b.

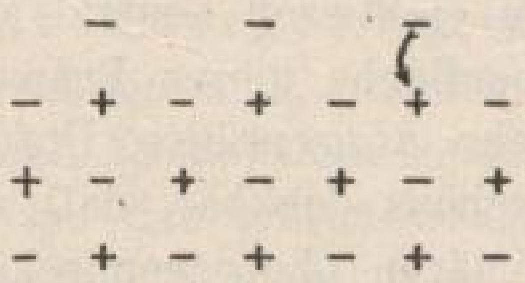


Abb. 95 c.

Elektronenübergang im neutralen Halogensilber (a), im Silberkörper (b) und im Halogenkörper (c).

heißt das aber, daß die Zersetzung des Silberkörpers durch langwelligeres Licht herbeizuführen sein müßte, als die des reinen Bromsilbers, d. h. daß die adsorbierten Silberionen das Bromsilber spektral sensibilisieren müßten.

1. Elektrisch neutrales Bromsilber und Silberkörper des AgBr.

Versuche von W. Frankenburger haben das in der Tat bestätigt. Sie wurden, wie die meisten noch zu beschreibenden Versuche in der Weise ausgeführt, daß die zu untersuchenden Präparate unter verschiedenen Lichtfiltern bestimmter Spektralbezirke belichtet wurden und der Grad ihrer Zersetzung an Hand der direkten Verfärbung (ohne Entwicklung) verglichen wurde. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf die Festlegung der langwelligen Grenze der spektralen Empfindlichkeit gerichtet, d. h.

auf die Frage, durch welches kleinste hν, also größte Wellenlänge, die Präparate unter vergleichbaren Bedingungen der Belichtungsintensität und Dauer eine eben noch nachweisbare Zersetzung zeigten. Um die Rückreaktion des gebildeten Silbers mit dem Halogen möglichst zu verhindern, wurde für die Gegenwart von Akzeptoren gesorgt, die das Halogen chemisch binden.

Natürlich kann ein Einfluß adsorbierter Stoffe nur dann nachgewiesen werden, wenn der Effekt sich hauptsächlich auf der Oberfläche und nicht im Innern des Bromsilberkornes abspielt. Für die photochemische Wirkung von Röntgenstrahlen läßt sich somit ein solcher Einfluß nicht erwarten. Da es aber sehr wahrscheinlich ist, daß der Elektronenübergang an der Oberfläche unter einem kleineren Energieaufwand stattfinden kann als im Innern des Kornes, ist die gewählte Methode der Aufsuchung des kleinsten gerade noch merklich wirksamen hν für den Nachweis von Adsorptionseinflüssen besonders geeignet.

Die starke spektrale Sensibilisierung durch adsorbierte Silberionen zeigen nun folgende Resultate. Bei reinem, von Adsorbaten und Feuchtigkeit freien AgBr, das durch Trocknen bei höherer Temperatur im Hochvakuum einerseits von AgBr-Kristallen, andererseits von bromiertem Silberblech gewonnen wurde, in Gegenwart von Quecksilberdampf als Bromakzeptor, liegt die beobachtete Grenze der spektralen Empfindlichkeit zwischen 425 und 490 mμ (blaugrün)[1]. Dagegen zeigte sich der Silberkörper, bei dem die überschüssige Silbernitratlösung als Akzeptor diente, noch unter einem roten Filter, das nur für Wellenlängen $\lambda > 615$ mμ durchlässig war, als zersetzlich, so daß die Empfindlichkeitsgrenze des Silberkörpers im Rot oder vielleicht sogar im Ultrarot liegt. Daß bei diesem Präparat bereits im roten Licht eine Zersetzung des AgBr stattfindet, konnte außer durch seine Verfärbung auch durch Nachweis der Bildung von Brom, oder genauer gesagt, der aus diesem nach Gleichung (2) entstehenden unterbromigen Säure bewiesen werden.

1) Dieser und weiteren Angaben, soweit sie von den von Frankenburger angeführten etwas abweichen, liegt eine genauere Ausmessung der verwendeten Filter durch W. Steiner zu Grunde. J. Eggert und W. Noddack (27) geben als Empfindlichkeitsgrenze des Bromsilbers 460 mμ an.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

2. Bromkörper.

Um diese Feststellung als eine Stütze für die erwähnte einfache elektrostatische Auffassung ansehen zu dürfen, mußte noch eine zweite Forderung dieser Auffassung geprüft werden. Danach müßte nämlich auch beim Bromkörper der in der Abbildung 8c durch den Pfeil angedeutete Elektronenübergang von einem adsorbierten Bromion zu einem Silberion der Oberfläche unter einem kleineren Energieaufwand erfolgen als der Übergang in einer normalen Oberfläche (Abb. 8a); denn das ein adsorbiertes Br-Ion verlassende Elektron ist offenbar in seiner Anfangslage weniger fest gebunden als ein Elektron, welches von einem in die normale Oberfläche eingebauten Bromion ausgeht, das von fünf Seiten von positiven Silberionen umgeben ist.

Die entsprechende Untersuchung des Bromkörpers war aber weniger leicht ausführbar als die des Silberkörpers. Um beide Systeme unter vergleichbaren Bedingungen untersuchen zu können, muß man nämlich den chemischen Bromakzeptor, der im Falle des Silberkörpers in Form der Silbernitratlösung zwangsläufig vorliegt, zum Bromkörper erst hinzufügen. Als solcher Akzeptor darf aber kein Stoff gewählt werden, der selbst am Bromsilber adsorbiert wird und somit die Oberflächengestaltung ändert. Die Versuche, die Frankenburger in Gegenwart überschüssiger Bromionen ausgeführt hat, haben deshalb die Frage nach dem Verhalten des eigentlichen Bromkörpers unbeantwortet gelassen. Denn um mit Sicherheit den gleich zu besprechenden starken Einfluß von Hydroxylionen zu vermeiden, wurden alle Versuche von Frankenburger in schwach saurer Lösung ausgeführt, unter Verwendung von Phenylpropiolsäure ($C_6H_5 \cdot C \equiv C \cdot COOH$) oder schwefliger Säure als Bromakzeptor. Da aber mehrere Anzeichen dafür vorliegen, daß Wasserstoffionen am Bromsilber und deshalb wohl auch an den überschüssigen Bromionen des Bromkörpers adsorbiert werden und deren Elektronenhülle verändern, war es durchaus denkbar, daß es Frankenburger aus diesem Grunde nicht gelungen war, die auf Grund der einfachen elektrostatischen Theorie zu erwartende größere spektrale Empfindlichkeit des Bromkörpers im Vergleich zu reinem Bromsilber nachzuweisen. Dahinzielende Versuche wurden nun von Steiner wieder aufgenommen mit Äthylen als Bromakzeptor, von dem man annehmen kann, daß es nicht erheblich am Bromsilber adsorbiert wird.

Sowohl in neutraler als auch in der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung zeigte sich der Bromkörper bis 508 mμ noch als unempfindlich, bei 492 mμ trat eine schwache Zersetzung ein, die mit abnehmender Wellenlänge langsam zunahm und sich bei 436 mμ zu einem kräftigen Effekt verstärkte. Es ergibt sich also, daß der Bromkörper, gleichgültig ob in saurer oder neutraler Lösung, in seinem spektralen Verhalten mit dem reinen Bromsilber nahe übereinstimmt und sich jedenfalls von dem Silberkörper sehr wesentlich unterscheidet. Daraus folgt aber auch, daß die einfache elektrostatische Erklärung der sensibilisierenden Wirkung der adsorbierten Silberionen sich nicht aufrecht erhalten läßt, denn sie fordert den gleichen Effekt für adsorbierte Bromionen. Bevor wir versuchen eine andere Erklärung zu geben, seien noch weitere Beobachtungen mitgeteilt.

3. Silberkörper und Chorkörper des AgCl.

Der beim Bromsilber nachgewiesene Unterschied zwischen Silber- und Halogenkörper konnte von Steiner auch beim Chlorsilber wiedergefunden werden. Beim Silberkörper konnte bei 576 mμ (gelbgrün) auch bei sehr langen Belichtungszeiten keine Einwirkung des Lichtes festgestellt werden; bei 546 mμ (grün) tritt dagegen ein sehr kräftiger Effekt ein. Beim Chlorkörper mit Äthylen als Akzeptor ist die Empfindlichkeitsgrenze bei weitem nicht so scharf: er ist bei 405 mμ sehr empfindlich und wird auch bei 436 mμ (blau) merklich zersetzt. Bei größeren Wellenlängen nimmt die Empfindlichkeit stark ab, reicht aber in schwacher Wirkung bis zu 508 mμ. Bei 546 mμ war kein Effekt nachzuweisen.

Das Gemeinsame im Verhalten des Brom- und Chlorsilbers ist also einerseits die größere spektrale Empfindlichkeit des Silberkörpers und die Unschärfe der Empfindlichkeitsgrenze beim Halogenkörper. In quantitativer Hinsicht liegt der Unterschied darin, daß die Empfindlichkeitsgrenze des Silberkörpers beim Bromsilber ($\lambda > 615$ mμ) im langwelligeren Gebiet liegt als beim Chlorsilber ($\lambda < 576$ mμ). Zwischen den Halogenkörpern ist der Unterschied nicht so ausgeprägt. Zwar scheint bei 436 mμ der Bromkörper stärker zersetzlich zu sein als der Chlorkörper, dagegen konnte bei 508 mμ beim Chlorkörper noch ein Effekt beobachtet werden, nicht aber beim Bromkörper. Wenn auch die Aussagen der angewandten qualitativen Untersuchungsmethode durch manche sekundäre Faktoren beeinflußt werden (so ist die Beobachtung sehr schwacher

Effekte beim weißen AgCl leichter als beim gelben AgBr), dürfte doch der Schluß berechtigt sein, daß der Unterschied in der spektralen Empfindlichkeit zwischen dem Silber- und dem Halogenkörper beim Bromsilber wesentlich ausgeprägter ist als beim Chlorsilber.

4. Einfluß von Hydroxylionen und anderer Anionen.

Neben diesem Einfluß adsorbierter Silberionen ist von besonderem Interesse die Einwirkung von dem Gitter fremder Ionen. Wie Frankenburger nachgewiesen hat, verfärbt sich ein durch gründliches Auswaschen von überschüssigem KBr weitgehend befreiter Bromkörper, mit alkalischen Lösungen versetzt, noch unter dem Rotfilter $\lambda > 615\,m\mu$. Da jedoch dieser nicht sehr intensiven Verfärbung keine Bildung von Brom parallel ging, mußte angenommen werden, daß es sich dabei nicht um die Zersetzung von Bromsilber, sondern um die einer anderen Substanz handelt. Als solche kam vom Standpunkte der im Kapitel II besprochenen Erscheinungen in alkalischer Lösung in erster Linie eine Adsorptionsschicht von Ag_2O in Betracht, die man sich durch die Anlagerung von OH-Ionen (AgOH ist unstabil) an die Silberionen des Gitters entstanden denken kann. Die zur Prüfung dieser Annahme ausgeführte photochemische Untersuchung des Silberoxyds zeigte denn in der Tat, daß dieses bereits bei $\lambda > 615\,m\mu$ zersetzlich ist.

Eine weitere Stütze dieser Auffassung ergaben Versuche von Steiner am Silberchlorid. Obwohl in bezug auf die Sensibilisierung durch Silberionen sich ein nicht unerheblicher Unterschied zwischen AgCl und AgBr zeigte, erwies sich die Wirkung eines alkalischen Mediums als gleich: ein sehr gründlich ausgewaschener Chlorkörper war bei alkalischer Reaktion unter $\lambda > 615\,m\mu$ deutlich zersetzlich. Durch die Annahme, daß es sich auch hier um die Bildung einer Adsorptionsschicht von Ag_2O handelt, wird diese Analogie zwischen AgBr und AgCl verständlich. Zu Gunsten dieser Annahme spricht auch der Umstand, daß bei wenig gründlichem Auswaschen des überschüssigen KCl der Chlorkörper, trotz alkalischer Reaktion auch bei $576\,m\mu$ noch unempfindlich ist: in Gegenwart von Cl-Ionen in der Lösung werden eben diese an die Ag-Ionen der Oberfläche angelagert, so daß es zur Ausbildung des „Hydroxydkörpers“ nicht kommen kann.

Das Charakteristische des angenommenen Mechanismus besteht somit darin, daß hier der primäre photochemische Vorgang in der Zersetzung einer Adsorptionsverbindung bestehen soll, die durch Anlagerung von dem Gitter fremden Anionen entsteht. Der primäre Vorgang besteht somit in dem Übergang eines Elektrons nicht von einem Bromion, sondern von den adsorbierten, stark deformierten Sauerstoffionen zum Silberion der Bromsilberoberfläche.

Etwas Ähnliches wird man für die sensibilisierende Wirkung saurer Farbstoffe vermuten dürfen, die, wie im Abschnitt II erwähnt wurde, durch Halogensilber stark adsorbiert und, wie die dabei eintretende Farbänderung zeigt, deformiert werden. Es sei deshalb noch des analogen, von Steiner nachgewiesenen Verhaltens der Anionen der Phenylpropiolsäure und schwefligen Säure gedacht, die Frankenburger als Bromakzeptoren bei der Untersuchung des Bromkörpers benutzt hat. Es handelt sich hier nur um schwache Effekte, was ja die Annahme der Zersetzung einer Oberflächenschicht verständlich macht, und sie wurden deshalb von Frankenburger übersehen. Steiner konnte aber unter günstigeren Bedingungen eine Verfärbung des Bromsilbers in Gegenwart von Phenylpropiolsäure noch unter einem Grünfilter $\lambda > 508\,m\mu$ nachweisen, unter dem das Bromsilber in Gegenwart von Äthylen als Bromakzeptor unempfindlich war, während die sensibilisierende Wirkung der schwefligen Säure sich sogar bis zu $\lambda > 615\,m\mu$ erstreckte. Auch hier spricht zu Gunsten der gegebenen Adsorptionsauffassung, daß die Effekte durch gründlicheres Auswaschen des Bromkörpers zwar der Intensität nach stiegen, aber spektral nicht beeinflußt wurden. Und fernerhin die Feststellung, daß das kompakte phenylpropiolsaure Silber noch bei $\lambda > 508\,m\mu$, das Silbersulfit auch noch bei $\lambda > 615\,m\mu$ zersetzlich ist.

5. Einfluß von Thalloionen.

Von Interesse ist auch der von Steiner untersuchte Einfluß eines adsorbierten, dem Silberhalogenidgitter fremden Kations, nämlich des Thalloions. Da die Thallohalogenide schwer löslich sind, war auf Grund der Panethschen Adsorptionsregel (Kapitel II) zu erwarten, daß das Tl^{+}-Ion am Halogensilber leicht adsorbiert wird, wodurch ein dem Silberkörper analoges System entstehen mußte. Die photochemische Untersuchung ergab, daß Silberbromid unter Thallosalzlösungen sich noch bei $\lambda > 615\,m\mu$ verfärbt, wobei

auch die Bildung von Brom nachgewiesen werden konnte. Es ließ sich aber nicht entscheiden, ob das unter der Wirkung von Licht vom Bromion abgespaltene Elektron an das adsorbierte Tl^+-Ion oder an ein Silberion des AgBr übergeht. Beim AgCl ließ sich hingegen eine Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit durch Tl^+-Ionen nicht auffinden. Das dürfte damit im Zusammenhang stehen, daß auch der Einfluß adsorbierter Silberionen beim AgCl schwächer ist als bei AgBr.

6. Einfluß von Silberkeimen.

Schließlich sei noch einiger Beobachtungen von Frankenburger am bindemittelfreien AgBr, betreffend die bei photographischen Platten seit langem bekannte Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit ins langwelligere durch Keime elementaren Silbers gedacht (Becquerel-Effekt, 1841). Solche Keime entstehen bei der Zersetzung aller oben behandelter Systeme, also sowohl im Falle des Brom-, Silber-, als auch des Hydroxydkörpers und sie beeinflussen das Verhalten aller dieser Präparate in charakteristischer Weise. Während der unbelichtete Bromkörper anfänglich (vgl. 2) noch unter 508 mμ unempfindlich ist, wird er nach Vorbelichtung unter 410 mμ bereits durch $\lambda > 576$ mμ (grün) weiter, unter Vertiefung der Verfärbung und Abspaltung von Brom zersetzt. Der Hydroxydkörper ist zwar von vornherein bereits bei $\lambda > 615$ mμ empfindlich, doch findet dabei, wie erwähnt, keine Brombildung statt, und der Effekt ist nur schwach. Nach der Belichtung im roten Licht, wobei nach der dargelegten Auffassung aus der sich zersetzenden Oberflächenschicht des Ag_2O Silberkeime entstehen, erweist sich das Präparat unter $\lambda > 576$ mμ als weiter zersetzlich, und zwar ist nun Brombildung feststellbar. Diese Empfindlichkeitsgrenze entspricht somit der Zersetzung des AgBr in Gegenwart von Silberkeimen.

7. Theoretische Schlußfolgerungen.

Im obigen sind also drei Arten der Beeinflussung der spektralen Empfindlichkeit von Halogensilber beschrieben worden. Die eine Art durch Anionen (OH^-, SO_3^{--}, $C_6H_5C{\equiv}CCOO^-$), die vom Halogensilber in der Weise adsorbiert werden, daß sie an die Silberionen der Oberfläche angelagert werden und so zur Bildung einer Adsorptionsschicht des Silbersalzes der betreffenden Anionen führen. Es wird angenommen, daß die spek-

trale Empfindlichkeit des Systems von der Eigenart dieser Adsorptionsschicht abhängt. Wenn man auch von vornherein nicht erwarten durfte, daß die spektrale Empfindlichkeit dieser Adsorptionsschicht mit der des kompakten Silbersalzes des sensibilisierenden Anions identisch ist, so zeigen die Versuche, daß sie doch wesentlich näher der Empfindlichkeit dieses Salzes als der des Halogensilbers liegt, so daß die Theorie dieser Fälle sich auf die Erklärung der verschiedenen Empfindlichkeit verschiedener Silbersalze zurückführen läßt. Für die hier auftretenden Unterschiede wird die Haftfestigkeit des Elektrons in dem betreffenden Anion und die damit im engen Zusammenhang stehende Deformierbarkeit des Anions maßgebend sein.

Die zweite Art der Beeinflussung war die durch adsorbierte Kationen, vornehmlich durch das Silberion, beim AgBr aber auch durch das Tl^+-Ion. Die zuerst versuchte einfache elektrostatische Deutung dieses Effektes, bei der die Ionen als starre geladene Kugeln betrachtet wurden, kann, wie schon erwähnt wurde, nach dem Ausfall der Versuche am Bromkörper nicht aufrecht erhalten werden. Man muß also daran denken, daß auch diese Effekte entscheidend durch die Deformation der Ionen beeinflußt werden. Von diesem Standpunkt aus erscheint jedenfalls die Tatsache verständlich, daß die Sensibilisierung durch Ag^+ (und auch durch Tl^+) beim AgBr stärker ist als beim AgCl; denn das Br-Ion ist ja deformierbarer als das Cl-Ion und kann deshalb durch einen gegebenen Faktor stärker verändert werden. Schwieriger ist es, sich im einzelnen über das Zustandekommen des Effektes Rechenschaft abzugeben, denn dafür fehlen die empirischen Grundlagen zur Beurteilung der Deformationserscheinungen in solchen Adsorptionsschichten noch ganz. Es soll deshalb versucht werden, umgekehrt aus den photochemischen Beobachtungen einige Andeutungen über die genannten Erscheinungen zu entnehmen. Wir wollen uns dabei auf den am Schlusse des Abschnittes IV, 4 erwähnten Standpunkt stellen, wonach der primäre photochemische Vorgang entweder in der Abspaltung eines Elektrons vom deformierten Halogenion oder in seiner Hebung auf eine höhere Quantenbahn besteht: die Beeinflussung der langwelligen Grenze der photochemischen Empfindlichkeit muß danach durch die Verschiebung des Absorptionsgebietes des Bromions bedingt sein.

Daraus, daß beim Bromkörper sich keine Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit im Vergleich zum neutralen Silber-

bromid nachweisen ließ, wäre somit zu folgern, daß die Absorption adsorbierter Bromionen nicht ins langwelligere Gebiet reicht als die der normalen Bromionen der Oberfläche. Das erscheint auf den ersten Blick überraschend, da gerade diese Bromionen nur an ein Silberion angelagert sind (Abb. 95 c) und deshalb eine besonders starke, einseitige (vgl. IV, 1) Deformation erleiden müßten. Doch steht ein solches Verhalten nicht ohne Analogie da: man beobachtet vielfach (vgl. (17) S. 171), daß bei besonders starken, einseitigen Deformationen der Ionen, wie sie z. B. bei der Bildung eines Moleküls $SiCl_4$ aus Si^{4+} und Cl^- angenommen werden müssen, nicht etwa intensiv gefärbte, sondern farblose, offenbar einem anderen (nichtpolaren) Bindungstypus angehörende Systeme entstehen. Bei der Zersetzung des Bromkörpers findet deshalb der Elektronenübergang wohl von den normalen Ionen der Oberfläche aus statt.

In derselben Weise müssen wir aus der erhöhten spektralen Empfindlichkeit des Silberkörpers schließen, daß die Absorption eines Halogenions der Oberfläche durch ein angelagertes Silberion nach rot verschoben wird[1]). Das würde also einer verstärkten Deformation ohne Änderung des Bindungscharakters entsprechen; und auch das läßt sich verstehen: ein solches, von allen Seiten (vgl. Abb. 95 b) von Silberionen umgebene Bromion wird nach der Seite des adsorbierten Silberions besonders stark deformiert, da das Feld dieses Silberions nicht durch andere benachbarte Bromionen abgeschirmt wird. Dasselbe gilt für das adsorbierte Tl^+-Ion. Seine anscheinend schwächere sensibilisierende Wirkung steht im besten Einklang damit, daß, wie man aus verschiedenen Eigenschaften (z. B. Löslichkeit, elektrolytische Leitfähigkeit) der Thallosalze schließen kann, daß Tl^+ die Halogenionen schwächer deformiert als das Ag^+.

Auch bei der d r i t t e n A r t der Beeinflussung durch eingelagerte K e i m e e l e m e n t a r e n S i l b e r s handelt es sich um eine Verschiebung der spektralen Empfindlichkeit ins langwelligere Gebiet. Daß damit auch eine gleichsinnige Verschiebung der Absorption des Halogensilbers parallel geht, haben E g g e r t und N o d d a c k (27) für den Fall einer Chlorsilberemulsion gezeigt. Ob die auf diese Weise zum Vorschein kommende Änderung des Deformationszustandes der Elektronenbahnen des Halogenions ledig-

1) In der Tat ist die Farbe des Silberkörpers des AgBr etwas weißlicher als die des Bromkörpers.

lich daher kommt, daß durch die Einlagerung des Metallkeimes eine Lücke im normalen Gitter entsteht (vgl. 29, Frankenburger, Abb. 6), oder ob die neutralen Metallatome Kraftwirkungen auf die Ionen des anliegenden Gitters ausüben, mag hier dahingestellt bleiben. Jedenfalls ist eine solche Verschiebung der Absorption ins Langwellige bei Störungen des Gitters oft zu beobachten und beeinflußt auch andere verwandte Erscheinungen, wie z. B. die lichtelektrische Leitfähigkeit der Salze (vgl. Gudden und Pohl, 11).

Aus den Betrachtungen der letzten Abschnitte dürfte klar hervorgehen, daß die weitere Klärung der Deformationserscheinungen, deren Studium sich noch in den ersten Anfängen befindet, auch für die Theorie des photographischen Prozesses sich von großem Wert erweisen wird[1]).

Literaturangaben.

I, 1.

1. Näheres über den Bau der Atome findet man bei:
   G. Andrade, The structure of the atom (1924).
   N. Bohr, Über den Bau der Atome, 3. Aufl. (1924).
   W. Gerlach, Materie, Elektrizität, Energie (1923).
   L. Graetz, Die Atomtheorie in ihrer neuesten Entwicklung. 5. Aufl. (1924).
   A. Haas, Atomtheorie in elementarer Darstellung (1925).
   H. A. Kramers und H. Holst, Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues (1925).
   R. A. Millikan, Das Elektron (1922).
   Die Naturwissenschaften, Sonderheft 27 (1923). Die ersten zehn Jahre der Theorie von Niels Bohr über den Bau der Atome.
   A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. (1925).

2.

2. Näheres über Isotopie, vergl.:
   F. W. Aston, Isotope (1923).
   K. Fajans, Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen, 4. Aufl. (1922).
   G. v. Hevesy und F. Paneth, Lehrbuch der Radioaktivität (1923).

---

1) Es sei hier auf die Arbeiten von H. Schmidt, von H. M. Kellner (31), sowie von S. E. Sheppard und A. P. H. Trivelli (13) hingewiesen, die verschiedene photographische Erscheinungen in Zusammenhang mit der Deformationsvorstellung zu bringen versuchten.

3. und 4.

3. und 4. Neben den unter I, 1 angegebenen Stellen vgl.:
M. Born, Aufbau der Materie, 2. Aufl. (1922).
P. P. Ewald, Kristalle und Röntgenstrahlen (1923)
H. G. Grimm, Aufbau der Materie im Chemiker-Kalender 1926.
W. Kossel, Valenzkräfte und Röntgenspektren, 2. Aufl. (1924).
G. N. Lewis, Valence and the Structure af Atoms and Molecules (1923).

II.

5. F. Haber, Zs. f. Elektrochem. **20,** 521 (1914).
6. R. B. Wilsey, Phil.. Mag. **42,** 262 (1921): F. Haber, Ber. d. D. Chem. Ges. **55,** 1717 (1922).
7. K. Fajans, Naturwissenschaften **9,** 729 (1921).
8. F. Paneth, Physik. Zs. **15,** 924 (1914); derselbe und K. Horovitz, Zs. f. physik. Chem. **89,** 513 (1915).
9a) K. Fajans und P. Beer, Ber. d. D. chem. Ges. **46,** 3486 (1913).
K. Fajans und F. Richter, ebenda **48,** 700 (1915).
K. Fajans und K. v. Beckerath, Zs. f. physik. Chem. **97,** 478, (1921).
K. Fajans und W. Frankenburger, Zs. f. phys. Chem. **105,** 255 (1923).
9b) A. v. Hübl, Eders Handbuch 1894, S. 189.
Lüppo-Cramer, Arch. f. wiss. Photogr. **2,** 277, (1901).
K. Kieser, Dissertation, Freiburg i. Br. (1904).
9c) K. Fajans und O. Hassel, Zs. f. Elektroch. **29,** 495, (1923).
G. Fajans und H. Wolff, Zs. f. anorg. Chem. **137,** 221 (1924).
O. Hassel, Kolloid-Zeitschr. **34,** 304, (1924).
10. A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chem. **72,** 39, (1905), **73,** 374 (1906).
I. N. Mukherjee, Phil. Mag. **44,** 321 (1922).

III, 1.

11. Neben den unter I, 1 angegebenen Stellen vgl.:
W. Gerlach, Die experimentellen Grundlagen der Quantentheorie (1921).
R. Ladenburg, Die Grundlagen der Quantentheorie und ihre experimentelle Prüfung (1923).
F. Reiche, Quantentheorie, ihr Ursprung und ihre Entwicklung, 2. Aufl.
A. Landé, Die neuere Entwicklung der Quantentheorie, 2. Aufl. (1926).
P. Pringsheim, Fluoreszenz und Phosphoreszenz im Lichte der neueren Atomtheorie, 2. Aufl. (1923).
W. Hallwachs, Lichtelektrizität in E. Marx, Handbuch der Radiologie, B. III (1916).
B. Gudden, Elektrizitätsleitung in kristallisierten Stoffen, Ergebnisse der exakten Naturwissensch. B. 3 (1924).
R. Pohl, Zur quantenhaften Lichtabsorption in festen Körpern, Naturwisenschaften **14,** 214, (1926).

2.

12. Literatur vgl. den Beitrag von J. Eggert und W. Noddack in diesem Bande unter 2.

13. J. Joly, Brit. Journ. **52**, 551 (1905);
S. E. Sheppard und C. E. Mees, Investigations on the Theory of the Photographie Process (1907). Deutsche Übersetzung (1912), S. 298 ff
Chr. Winther, Zs. f. wiss. Photogr. **11**, 92 (1913).
K. Fajans, Chem. Ztg. 1921, S. 666, Zs. f. Elektrochem. **28**, 499 (1922.)
S. E. Sheppard und A. P. H. Trivelli, Photogr. Journal **61**, 403 (1921); vgl. auch Journ. Physical. Chem. **29**, 1568 (1925).
14. E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **64**, 87, (1898).
E. H. Farnau, Le Radium, **11**, 168 (1914).
K. Przibram, Zs. f. Phys. **20**, 196 (1923); Wien Ber. (II a), **134**, 233 (1925)
15. K. F. Herzfeld, Zs. f. phys. Chem. **105**, 329 (1923).
16. F. Weigert, Zs. f. Elektrochem. **29**, 342 (1923).

IV, 1, 2, 3

17. K. Fajans, Naturwissensch. **11**, 165 (1923); Zs. f. Kristallogr. **61**, 18 (1925.)
K. Fajans und G. Joos, Zs. f. Phys. **23**, 1 (1923).
18. M. Born, Zs. f. Elektrochem. **30**, 382 (1924); M. Born und W. Heisenberg, Zs. f. Phys. **23**, 388 (1924).
19. B. Gudden und R. Pohl, Zs. f. Phys. **16**, 42, (1923).
20. H. G. Grimm und A. Sommerfeld, Zs. f. Phys. **36**, 36 (1926).
21. G. N. Lewis, Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 762 (1916); I. Langmuir, ebenda, **41**, 868 (1919).
22. C. A. Knorr, Zs. f. anorg. Chem. **129**, 109 (1923); K. Fajans und C. A. Knorr, Ber. d. D. chem. Ges. **59**, 249 (1926).

4.

23. E. Warburg, Zusammenfassung in der Zs. f. Elektrochem. **26**, 54 (1920).
24. O. Stern und M. Volmer, Zs. wissensch. Photogr. **19** 275 (1920).
25. Vgl. z. B. W. Nernst, Theoretische Chemie, 11. Aufl. (1926).
26. S. E. Sheppard, A. P. H. Trivelli, R. P. Loveland, Journ. Frankl. Inst. Juli 1925 S. 76.
27. J. Eggert und W. Noddack, Zs. f. Phys. **20**, 299 (1923); **21**, 264 (1924); **31**, 922 (1925).
28. F. Weigert, Zs. f. Elektrochem. **23**, 357 (1917).

V.

29. K. Fajans, Zs. f. Elektrochem. **28**, 499 (1922); W. Frankenburger, Zs. f. physik. Chem. **105**, 273 (1923); W. Steiner, Dissertation München (1924). Erscheint in der Zs. f. physik. Chemie 1926.
30. R. Schwarz und P. Groß, Zs. f. anorg. Chem. **133**, 389 (1924).
R. Schwarz und K. Dieffenbacher, ebenda **152**, 91 (1926).
31. H. Schmidt, Zs. f. wissensch. Photogr. **23**, 201 (1925).
H. M. Kellner, ebenda **24**, 41, 63 (1926).

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

SECHZEHNTES KAPITEL.

DIE ANFÄRBUNG DER SILBERHALOIDE.

(Sensibilisierung und Desensiibiliserung.)

Das Gebiet der optischen Sensibilisierung wird in einem anderen Bande dieses Handbuches ausführlich erörtert werden. Wir können daher an dieser Stelle auf alle Einzelheiten, die das große Gebiet der Orthochromasie bietet, verzichten und werden dieses nur insoweit berühren, als es das Gegenstück dazu, die Desensibilisierung, erfordert.

Auch in bezug auf die Desensibilisierung können wir uns hier einigermaßen kurz fassen, weil dieses Thema in einer besonderen Schrift des Verfassers[1]) bis zum Stande Ende 1921 auch in seinen theoretischen Grundlagen eingehend behandelt wurde.

Der Verfasser fand schon 1901 die ersten Desensibilisationserscheinungen bei mehreren der in gewöhnlicher Weise zusammengesetzten Entwicklerlösungen der Paramidophenolklasse, sowie auch des Eisenoxalates[2]), während der Hydrochinonentwickler die Empfindlichkeitsverringerung der Bromsilberplatte vermissen ließ. Im Laufe der Jahre wiederholte ich jene Versuche des öfteren, konnte

1) Negativentwicklung bei hellem Lichte (Safraninverfahren) Leipzig, E. Liesegangs Verlag (M. Eger); 2. Aufl. 1922.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1901, Juliheft unter VI; Wissenschaftliche Arbeiten auf dem Gebiete der Photographie, Halle 1902, S. 29. Der Prioritätsanspruch von A. Seyewetz (Extr. d. Chim. et Industrie, Vol. 8, Nr. 2, Aug. 1922, S. 1) ist also nicht berechtigt, da die Veröffentlichung von Lumière und Seyewetz über die empfindlichkeitsverringernde Wirkung der organischen Entwicklerlösungen erst aus dem Jahre 1907 stammt. Angaben darüber, daß man bei der Entwicklung mit Eisenoxalat nicht so vorsichtig gegen das Dunkelkammerlicht zu sein braucht wie bei den organischen Entwicklern, sind früher oft gemacht worden, wie ich dies in meinem kleinen Buche besprochen habe. Einige interessante historische Angaben hierüber veröffentlichte Helmar Bäckström (Phot. Rundschau 1922, Nr. 14 bis 15; s. dazu Lüppo-Cramer ebenda S. 202). Die Tatsache einer wirklichen Desensibilisierung im heutigen Sinne scheint aber nicht vor den Veröffentlichungen des Verfassers aus dem Jahre 1901 erkannt worden zu sein.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

aber zeitweilig bei den organischen Entwicklern eine derartig starke Desensibilisierung, wie ich sie 1901 beobachtet hatte, nicht wiederfinden. Da meine neueren Versuche zu dem Ergebnis geführt hatten, daß gerade die Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen bei jener Reaktion entscheidend sind, so waren die erwähnten Schwankungen in der Wirkung der Entwicklerlösungen auf die Empfindlichkeit des Bromsilbers ohne weiteres verständlich. Denn es mußte hier immer darauf ankommen, ob die betr. Substanzen schon von Haus aus Spuren von Oxydationsprodukten enthielten, die durch Lagerung, eventuell unterstützt durch Lichtwirkung[1]) entstanden sein mochten, ehe sie noch mit den üblichen Zusätzen von Sulfit und Alkali versehen waren.

Besonderen Anreiz für die Untersuchung der Empfindlichkeitsverringerung boten mir in späteren Jahren das Amidol und seine Verwandten, bei deren Anwendung Unregelmäßigkeiten nie vorkamen und deren Wirkung auch ungleich stärker war als die anderer Entwicklersubstanzen[2]). Ich war allerdings zunächst weit entfernt davon, anzunehmen, daß hier eine Wirkung der Oxydationsprodukte vorliegen könne, ja meine ersten Versuche schienen direkt hiergegen zu sprechen[3]). Erst die systematische Untersuchung der

---

1) Nach Hauff (Photohandbuch, 8. Aufl., S. 51) wird die Oxydation dieser Substanzen durch Licht beschleunigt.

2) Die Aktiengesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin (Agfa) empfiehlt in ihrem Handbuch der Kinematographie die auch vom Verfasser zuerst entdeckte Desensibilisierung mit Amidol und schreibt darüber folgendes:

„Die Rahmen werden bei rotem Lichte wie bisher üblich bespannt und gelangen dann in ein Bad, welches aus 10 g Amidol-Agfa in 100 l Wasser besteht. In diesem Bade bleiben die Rahmen etwa 2 Minuten und sind nach der Herausnahme gegen weitere Lichteindrücke so abgestumpft, daß das Entwickeln, Auswässern und Fixieren ohne irgendwelche Gefahr z. B. in etwa 4 m Entfernung von einer 25 kerzigen mit einer gewöhnlichen Mattscheibe abgedeckten indirekt den Raum erleuchtenden Glühlampe geschehen kann.

Diese Desensibilisierung mit Amidol soll nach der Agfa das Überwachen des ganzen Entwicklungsprozesses in hervorragender bisher nicht gekannter Weise gestatten und alle jene Unannehmlichkeiten beseitigen, die bisher ein allseitig anerkannter Nachteil der Dunkelkammer waren. Der Verfasser möchte zu der Empfehlung des Amidols als Desensibilisator nur bemerken, daß es im allgemeinen für stark farbenempfindliche Schichten nicht ausreicht und daß das Amidol in seiner Wirkung in erheblicher Weise von der Art des zur Lösung verwendeten Wassers (Kalkgehalt) abhängt. Auch verändert sich die stark verdünnte Amidollösung verhältnismäßig rasch an der Luft und verliert dadurch an ihrer Wirksamkeit.

3) Die Geschichte dieser Untersuchungen findet man zusammenhängend in meinem zitierten Buche.

Wirkung einer einfachen Luftoxydation auf die verschiedenen Entwicklersubstanzen bewies unverkennbar, daß die Oxydationsprodukte für die Desensibilisierung entscheidend sind. Zugleich wurde aber die Beobachtung gemacht, daß der gewaltige Überschuß an Reduktionsmittel über die Spuren von oxydiertem Produkt die Desensibilisierung nicht verhinderte, daß vielmehr neben der „photographischen" Desensibilisierung, um in der Nomenklatur H. W. Vogels zu reden, eine starke „photochemische" Sensibilisierung durch jene schwach oxydierten Entwicklerlösungen erzielt wurde.

Es war nun allerdings nicht mehr zu bezweifeln, daß lediglich die Oxydationsprodukte der Entwickler die Ursache der Desensibilisierung sind. Die Tatsache aber, daß der große Überschuß an nicht oxydiertem Material die Wirkung der Oxydationsprodukte nicht überkompensiert, schien sich allerdings mit der „alten Chemie" nicht ohne weiteres erklären zu lassen. Hier handelt es sich um das in der Kolloidchemie bekannte Phänomen, daß bei der Adsorption die adsorbierten Stoffe an der Grenzfläche des Adsorbens angereichert werden, ihre Konzentration also lokal erhöht wird. Solche Adsorptionen zeigen nun kolloide Substanzen in ganz besonders ausgeprägtem Maße, die Oxydationsprodukte der Entwicklersubstanzen sind aber ganz ausgesprochene Kolloide. Auf unser Problem angewandt kann man sagen: an der Kornoberfläche des mit einer teilweise oxydierten Entwicklerlösung benetzten Bromsilbers befindet sich ausschließlich das Oxydationsprodukt und dieses kann daher auch seine oxydierende Wirkung unabhängig von dem Überschuß der (nicht adsorbierten) reduzierenden Entwicklerlösung auf das latente Bild in statu nascendi ausüben. Erst bei weiter fortgeschrittener Lichtwirkung, d. h. im Stadium der direkten photochemischen Schwärzung diffundiert das Brom weiter fort und kann dann von der halogenabsorbierenden Entwicklersubstanz aufgegenommen werden.

Aus der Erkenntnis allein, daß die Oxydationsprodukte der Entwickler bei der Desensibilisierung ausschlaggebend sind, folgte aber noch lange nicht, daß diese Substanzen eine photochemische Oxydation des naszierenden Silbers ausübten, im Gegenteil, ich dachte zunächst gar nicht an diese Möglichkeit, bis ein „Zufall" mich die entscheidenden Reaktionen ausführen ließ. Veranlaßt durch die Beobachtung, daß die stärkste desensibilisierende Wirkung anscheinend stets an das Vorhandensein von Amidogruppen in den

ursprünglichen Substanzen gebunden ist, prüfte ich auch andere Körper ähnlicher Konstitution, die keine Entwicklersubstanzen sind, die aber auch vom Bromsilber adsorbiert werden. Da insbesondere die Oxydationsprodukte des Amidols und seiner Verwandten ausgesprochenen Farbstoffcharakter besitzen, so lag es nahe, unter den Amidogruppen enthaltenden Farbstoffen Umschau nach Desensibilisatoren zu halten. So wurde die Klasse der Safranine und verwandte Farbstoffe als Desensibilisatoren erkannt, die praktisch wesentlich besser wirkten als die oxydierten Entwicklersubstanzen. Ich dachte aber gerade damals nicht daran, daß derartige Farbstoffe oxydierend wirken könnten, sondern suchte zunächst ihre Wirkung durch die Bildung eigenartiger Komplexe mit dem Bromsilber von geringerer Lichtempfindlichkeit zu erklären.

Nun wurde aber gelegentlich besonderer Versuche von mir entdeckt, daß das Phenosafranin und andere desensibilisierende Farbstoffe tatsächlich in Gegenwart des Lichtes das Silber des latenten Bildes zerstören und auch die Reaktionen bei gleichzeitiger Gegenwart von Bromsalz, die zu besonders prägnanten Umkehrungsbildern führten und die auch mit oxydiertem Amidol erhalten wurden, schienen damals nicht anders deutbar als durch eine Oxydationswirkung, zumal alle bisher bekannten Desensibilisatoren sehr leicht durch Hydrosulfit und Zinkstaub entfärbt werden.

Meine Oxydationstheorie der Desensibilisation schien also wohl begründet, jedenfalls konnte man sie nicht ohne stichhaltige Gründe ablehnen. Daß man bei solchen Ablehnungen vorsichtig sein muß, zeigte mir der freundschaftliche briefliche Hinweis von dem leider inzwischen verstorbenen E. König auf die von ihm beobachtete Tatsache, daß der bekannte Farbstoff Binschedlersgrün trotz ziemlich stark ausgeprägter oxydativer Eigenschaften kein Desensibilisator sei. König hatte den genannten Farbstoff unter denselben Bedingungen, wie man das Safranin in der Praxis anwendet, als Entwicklerzusatz benutzt und bei gelbem Lichte eine totale Verschleierung der Platte erzielt, woraus er auf das Fehlen einer desensibilisierenden Wirkung geschlossen hatte. Zufälligerweise lagen aber bereits Untersuchungen [1]) gerade des genannten grünen Farbstoffes vor, die ihn (wenigstens im theoretischen Sinne) als ausgezeichneten, in der Wirkung der der Safranine ähnlichen Desensi-

1) Lüppo-Cramer, Die Photographie, Stäfa-Zürich 1921, Nr. 3, „Safraninverfahren“, II. Aufl., S. 164.

bilisator festgestellt hatten. Da aber Binschedlersgrün, ebenso wie Janusgrün B, Methylenblau[1]) und viele andere basische Farbstoffe starken „chemischen" Schleier bei der gewöhnlichen Entwicklung erzeugen, so hatte dieser Schleier bei den mir berichteten Versuchen den Mangel einer desensibilisierenden Wirkung vorgetäuscht, die man in solchen Fällen nach dem Vorgange des Verfassers nur bei physikalischer Entwicklung einwandfrei feststellen kann.

Ich möchte hier sogleich noch auf eine weitere bisher wenig beachtete Tatsache aufmerksam machen, die zum mindesten beweist, daß die Farbstoffe vom Typus des Safranins eine grundsätzlich andere Wirkung auf das Bromsilber ausüben als die optischen Sensibilisatoren. Bekanntlich sind die optisch sensibilisierenden Farbstoffe ohne jeden Einfluß auf die photographische Wirkung der Röntgenstrahlen[2]). Dagegen lassen die mit Safranin imprägnierten Platten (Pheno- und Tolusafranin, sowie Brillantrhodulinrot versuchte ich in dieser Richtung) doch immerhin eine erhebliche Empfindlichkeitsverringerung auch gegenüber den X-Strahlen erkennen. Nach Dr. E. Mauz[3]) ließ eine Imprägnierung mit Phenosafranin einen Rückgang der Empfindlichkeit der Platte gegen Röntgenstrahlen in bezug auf den Schwellenwert um zirka 25—30 % erkennen. Auch mit Amidol hatte ich schon vor Jahren eine erhebliche Empfindlichkeitsverringerung gegenüber den Röntgenstrahlen erzielt, wenn diese auch viel geringer war als gegenüber den Lichtstrahlen. Dies beweist doch, daß jene Substanzen nicht einfach, wie die optischen Sensibilisatoren, die Röntgenstrahlen unbeeinflußt passieren lassen, sondern daß eine röntgenochemische Wirkung vorliegt.

Die Oxydationstheorie der Desensibilisierung schien also damals (1922) wohlbegründet, womit natürlich nicht gesagt sein konnte, daß sie nicht durch weitere Entdeckungen auf diesem neuen Gebiete hinfällig werden könnte. Mit der ausführlichen Wiedergabe der Vorgeschichte der Theorie wollte ich nur erneut beweisen, daß sie nicht eine bloße Hypothese auf Grund vorgefaßter

---

1) Siehe auch J. Eggert und J. Reitstötter, Zsigmondy-Festschr. (Koll. Zeitschr., Bd. 36 (1925), S. 298).

2) Siehe Literatur S. 240.

3) „Safraninverfahren", II. Aufl., S. 169. Über Unterschiede des Verhaltens von Bromsilberschichten zur Röntgenbestrahlung und Belichtung schrieb auch R. Ed. Liesegang im Röntgentaschenbuch Bd. IX (1924) S. 100.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Meinungen war, sondern daß die Erscheinungen zwingend zu ihr hindrängten.

Ich fand nun später selbst, daß die von mir beobachtete Ausbleichung des latenten Bildes durch desensibilisierende Farbstoffe in Gegenwart von Bromsalz, die mich erst auf die Oxydationstheorie der Desensibilisierung gebracht hatte, für die Frage nicht entscheidend ist. Denn, wie schon oben im anderen Zusammenhange ausgeführt wurde (S. 223), handelt es sich bei der Reaktion gar nicht um eine oxydative Wirkung des Farbstoffes, sondern um die Keimisolierung durch diesen und eine dadurch erleichterte Bromierung durch die vorhandenen Bromionen. Es wirken hierbei die desensibilisierenden Farbstoffe gar nicht spezifisch, sondern manche Sensibilisatoren bewirken jene Zerstörung des latenten Bildes ebensogut.

Mit diesem Zusammenbruch ihrer Hauptstütze war aber die Theorie selbst noch durchaus nicht widerlegt, denn es wäre doch ein merkwürdiger Zufall, daß gerade nur alle diejenigen Farbstoffe, die als typische Desensibilisatoren erkannt wurden, leicht reduzierbar wären, wenn hier kein ursächlicher Zusammenhang bestände. Und warum sollte das Silber des latenten Bildes, noch dazu in statu nascendi, nicht in ähnlicher Weise von den Farbstoffen beeinflußt werden können wie das Zink? Natürlich dürfen wir von den in Rede stehenden Reaktionen keine derartig starken Wirkungen erwarten wie etwa von Eisen- oder Kupferchlorid oder auch nur dem Chinon. Denn die praktisch so wertvolle Reaktion der Desensibilisatoren beruht ja gerade darauf, daß ihre Wirkung gerade eben nur ausreicht, um das latente Bild am Zustandekommen zu hindern, ohne aber, wenigstens unter den Verhältnissen der photographischen Praxis, das bereits vorhandene latente Bild zu zerstören. Reaktionen im Reagenzglase, wie sie Hydrosulfit und Zinkstaub liefern, kann man also vom Silber kaum erwarten.

Die bloße Tatsache, daß die Densibilisatoren ausnahmslos relativ leicht reduzierbare Körper sind, ist aber durchaus nicht das einzige Kriterium für die Berechtigung der Oxydationstheorie. Zunächst muß hier eine Reaktion beschrieben werden, die von J. I. Crabtree[1]) entdeckt wurde, nämlich eine Negativabschwächung durch Farbstoffe.

1) Abr. Scientif. Publ. Res. Labor. Eastman Kodak Co., Vol. IV (1919/1920) S. 198.

Bei Untersuchungen über die Wirkung des üblichen sauren Fixierbades auf gefärbte Kinofilme beobachtete Crabtree, daß mit gewissen Farbstoffen gefärbte Bilder durch das Fixierbad an denjenigen Stellen ausgebleicht wurden, wo sich das Silber befand, während die „Lichter" unverändert blieben. Entfernte man darauf das gesamte Silber durch Farmerschen Abschwächer oder ähnliche Agenzien, so erhielt man umgekehrte lediglich aus gefärbter Gelatine bestehende Bilder.

Die interessante Crabtreesche Reaktion gelingt leicht, wenn man geeignete Bilder (Skalen des Jones-Testers) auf Diapositivplatten in Methylenblaulösung 1:100 etwa 3 Minuten lang badet, kurz abwäscht und dann in das übliche saure Fixierbad legt: in 2—3 Minuten bleicht der Farbstoff in den mäßig stark belichteten Bildstellen vollständig aus, während an den stärker belichteten Stellen das Silber den Vorgang noch verdeckt. Übrigens beschrieb der Verfasser unabhängig von Crabtree eine offenbar wesensgleiche Reaktion[1]): Eine in alkalifreiem Metolentwickler verhältnismäßig kurz hervorgerufene, vorher mit Methylenblau gefärbte Platte hatte bei der darauffolgenden (sauren) Fixierung ein Bild geliefert, in dem anstatt des normalen Negativsilbers rein weiße Stellen auf dem blau gefärbten Grunde erschienen.

Crabtree empfiehlt folgende Vorschrift zur Ausbleichung des wie oben angegeben mit Methylenblau gefärbten Bildes: 1. Saures Härtebad: Alaun 56 g, Sulfit 56 g, Essigsäure (28 %) 400 ccm, Wasser 1 l. 2. 5%ige Lösung von Fixiernatron. Zu 100 ccm des Bades 2 werden 2,5 ccm der Lösung 1 gegeben und die gefärbten Platten hierin einige Minuten lang gebadet, bis der gewünschte Effekt erreicht ist. Da mich die nachfolgende Behandlung mit dem Farmerschen Abschwächer weniger interessierte als die bloße Wirkung des Ausbleichprozesses, habe ich die Platten nur gewaschen und zwar, da unter Umständen eine Rückwandlung der Leukobase durch den Sauerstoff zum ursprünglichen Farbstoff[2]) sehr leicht erfolgt, unter Zusatz von etwas schwefliger Säure zum Waschwasser.

Entfernt man nach der Ausbleichung und einigem Waschen mit starkverdünnter SO_2-Lösung den Farbstoff durch mehrmals gewechselten Alkohol vollständig aus der Schicht, so zeigt sich deutlich, daß in der ausgebleichten vierten Skalenreihe des Sensitometers

1) Kolloid-Zeitschrift, Bd. 30 (1922) S. 115.

2) Siehe auch meine Beobachtungen hierüber Phot. Ind. 1922, Nr. 23.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG

auch das Silber entfernt wurde, daß also tatsächlich eine Abschwächung des Negativs erfolgt ist. Dieses entfernte Silber ließ sich auch in der Ausbleichflüssigkeit wieder nachweisen. Die stark blau gefärbte Fixierlösung wurde durch Tierkohle entfärbt und das Filtrat gab dann mit Schwefelnatriumlösung eine stark braun gefärbte Trübung bzw. kolloide Lösung von Schwefelsilber, während eine genau ebenso mit der sauren Fixierlösung aber ohne Methylenblau behandelte Kontrollplatte diese Reaktion ihres Bades nicht lieferte. Es findet also tatsächlich eine Silberweglösung infolge der Reaktion des Farbstoffes statt.

Crabtree hat festgestellt, daß in der von ihm angewandten Ausbleichflüssigkeit das Thiosulfat in Gemeinschaft mit dem Bisulfit und dem Farbstoff die wirksamen Agenzien sind und daß weder allein Thiosulfat + Farbstoff, noch Farbstoff + Säure, noch auch Farbstoff + Bisulfit genügen, um die Reaktion zu geben. Da Crabtree keine nähere Erklärung des immerhin nicht ohne weiteres ganz durchsichtigen Vorganges geliefert hat, stellte ich fest, daß man in der Ausbleichlösung das Thiosulfat auch durch Zyankalium oder Rhodankalium ersetzen kann. Von dem Rhodanid ist allerdings die doppelte bis dreifache Konzentration von der des Thiosulfates in der Crabtreeschen Formel zu nehmen und in diesem Falle die Schicht vorher zu härten, da Rhodanide die Gelatine verflüssigen.

Das Thiosulfat ist also in der Crabtreeschen Lösung nicht notwendig, sondern es sind andere Lösungsmittel für Silberverbindungen zum Gelingen der Reaktion ebenso gut verwendbar. Da man bei Benutzung von Rhodansalz auch das Sulfit in der Lösung weglassen kann, so ist auch schweflige Säure oder Bisulfit nicht von Bedeutung für die Reaktion, man kann also nicht etwa an eine intermediäre Bildung von Hydrosulfit denken. Notwendig sind vielmehr zur Ausbleichung des Negativsilbers nur der Farbstoff, irgendein Lösungsmittel für Silberverbindungen und saure Reaktion.

Das Erfordernis eines Lösungsmittels für das bei der Reaktion zwischen Farbstoff und Silber entstehende Silberoxyd oder möglicherweise eine Komplexverbindung mit der Leukobase ist wohl wie im Falle des Farmerschen Abschwächers und verwandter Mischungen einfach darauf zurückzuführen, daß durch Weglösung des Reaktionsproduktes an der Oberfläche des Silbers immer neue

Oberflächen bloßgelegt werden, die dann dem Angriffe des oxydierenden Farbstoffes zugänglich werden.

Was nun die Farbstoffe selbst anlangt, so erwähnt Crabtree außer dem Methylenblau ausdrücklich nur noch das Methylengrün, betont aber, daß eine große Anzahl von anderen Farbstoffen auch brauchbar sei, wenn sie nur leicht zur Leukobase reduziert werden könnten.

Immerhin werden die Farbstoffe wohl auch noch andere Vorbedingungen erfüllen müssen, um die so interessante Crabtreesche Reaktion liefern zu können, denn es ist mir mit zahlreichen leicht reduzierbaren Farbstoffen nicht gelungen, die Ausbleichung des Negativsilbers zu erzielen. Indessen gelang die Reaktion in besonders schöner Weise mit dem Janusgrün B, d. i. Safranin-azo-Dimethylanilin, das ebenso wie das Methylenblau ein besonders stark wirksamer Desensibilisator ist.

Man wird also die Crabtreesche Reaktion sehr wohl zur Stütze der Oxydationstheorie der Desensibilisatoren heranziehen dürfen, da sie jedenfalls einen offensichtlichen und auch den analytischen Chemiker befriedigenden Beweis dafür liefert, daß oxydierende Farbstoffe sehr wohl das feinverteilte Negativsilber, um wieviel leichter also das latente Bild in statu nascendi angreifen können!

Eine erst in neuerer Zeit vom Verfasser aufgefundene Versuchsreihe über Desensibilisatoren und Leukobasen gibt eine weitere Stütze der Oxydationstheorie der Desensibilisation.

Zur Erkenntnis des Wesens der Desensibilisierung ist es notwendig, einen Unterschied zwischen der Desensibilisierung im rein theoretischen und der im praktischen Sinne zu machen. Theoretisch ist jede Substanz ein Desensibilisator, die die Empfindlichkeit des Bromsilbers verringert. Um aber unter diese Definition nicht auch Körper fallen zu lassen, deren Wirkung keine besonderen Probleme bietet, wie etwa die von ausgesprochenen Oxydationsmitteln, den Haloiden von Kupfer, Eisen oder Quecksilber usw., grenzt man zweckmäßig die Desensibilisatoren noch weiter als Substanzen ab, die das bereits vorhandene latente Bild nicht zerstören.

Unter den Farbstoffen finden sich nun zahlreiche, die dieser Definition genügen, die man aber doch in der Praxis gar nicht gebrauchen kann. Denn die Verwendung zur Hellichtentwicklung setzt vor allem voraus, daß die „Narkose“ des Bromsilbers auch so lange vorhält, als das Bild entwickelt wird; der Farbstoff darf

also auch nicht durch den Entwickler zerstört oder die Anfärbung des Bromsilbers durch ihn unwirksam gemacht werden. Weil diese Bedingung von sehr leicht reduzierbaren Farbstoffen, die teilweise schon durch Sulfit entfärbt werden, nicht erfüllt wird, ist die desensibilisierende Natur solcher Farbstoffe nicht immer erkannt worden.

Unter Umständen kann aber auch ein Desensibilisator zwar selbst durch Sulfit entfärbt werden, die Anfärbung des Bromsilbers durch ihn aber doch genügend beständig sein, um seine praktische Verwendung wenigstens bis zu einem gewissen Grade zu ermöglichen. Ein solcher Farbstoff ist das Pinakryptolgelb, über das A. Hübl[1]) unlängst interessante Beobachtungen mitteilte. Als Beispiel einer an sich sehr stark desensibilisierenden Substanz, die aber wegen ihrer Entfärbung durch Sulfit nicht verwendbar ist, möge das Fuchsin genannt werden.

Eine weitere Ursache der Verkennung mancher Desensibilisatoren liegt auch darin, daß viele Farbstoffe die praktisch ausschließlich in Betracht kommenden hochempfindlichen Emulsionen schon ohne Lichtzutritt verschleiern, manche schon nach bloßem Baden (Methylenblau, Janusgrün), manche erst beim Eintrocknen mit der Schicht. So bezeichnen Lumière und Seyewetz[2]) in einer sehr gründlichen Studie über die verschiedenen Farbstoffklassen sehr stark wirksame Desensibilisatoren, wie das Methylenblau[3]) und seine Verwandten Capriblau, Nilblau[4]) 2B u. a. als nicht desensibilisierend. Zyanblau und Viktoriablau verhalten sich übrigens ähnlich. Auch das Verhalten des sehr stark desensibilisierenden Binschedlergrüns wurde, wie oben bereits erwähnt, verkannt. Schleiernd wirkende

1) Phot. Rundschau 1924, Nr. 8, S. 143. Phot. Ind. 1925, Nr. 31.

2) Bull. Soc. Chim. France 1921, S. 565—583.

3) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte, II. Aufl. Leipzig, Ed. Liesegangs Verlag (M. Eger) 1922, S. 162 u. f.

4) Stenger und Stammreich (Zeitschr. wiss. Photogr. Bd. 23. S. 11 (1924), heben u. a. Capriblau und Nilblau als ganz besonders stark wirkende Desensibilisatoren hervor und schreiben einigen der von ihnen untersuchten Farbstoffe eine 100-, ja 1000mal größere Wirkung als dem Phenosafranin zu. Diese Angaben kann ich in keiner Weise bestätigen, doch möchte ich der von den genannten Forschern in Aussicht gestellten ausführlicheren Veröffentlichung hierüber nicht weiter vorgreifen. Vgl. die während der Drucklegung dieses Buches erschienenen Artikel von Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1925, Nr. 50 und von H. Stammreich, ebenda, 1926, Nr. 6.

Farbstoffe gibt es aber bekanntlich auch unter den Sensibilisatoren; besonders stark wirken in dieser Beziehung in nicht allzu großer Verdünnung das Pinaflavol und seine Verwandten[1]. Die verschleiernde Wirkung bestimmter Farbstoffe ist also eine Sache für sich, die mit den desensibilisierenden Eigenschaften nichts zu tun hat.

Um einen Farbstoff im rein theoretischen Sinne als Desensibilisator zu erkennen, muß man also eine Platte mit ihm imprägnieren, alsdann neben einer nicht gefärbten Kontrollplatte exponieren und bei rotem Lichte entwickeln. Erschwert dann die Nebenerscheinung eines rein chemischen Schleiers die Beurteilung des Bildes, so greift man zu weniger empfindlichen Bromsilberschichten, die dann nur in Ausnahmefällen (Methylenblau, Janusgrün) noch schleiern; in diesen Fällen entwickelt man physikalisch[2].

Erst wenn man alle diese Punkte berücksichtigt, kann man mit Sicherheit über eine etwaige desensibilisierende Wirkung des betr. Farbstoffes im theoretischen Sinne urteilen. Die Anzahl der Farbstoffe, die in diesem eingeschränkten Sinne als Desensibilisatoren wirken, ist wesentlich größer als die der praktisch brauchbaren, es finden sich aber unter ihnen gerade Substanzen, die für die Theorie der Desensibilisierung von großer Bedeutung sind. Es ist, nebenbei gesagt, merkwürdig, daß man in früheren Zeiten, wo man auf Sensibilisatoren geradezu Jagd machte, zahlreiche tatsächlich desensibilisierende Farbstoffe untersucht hat und von ihnen nur die mehr oder weniger schwach optisch sensibilisierende Wirkung registrierte, ohne sich um die gleichzeitig auftretende, oft enorme Verringerung der Allgemeinempfindlichkeit, die doch jedenfalls ebenso interessant war, überhaupt zu kümmern. So wird Malachitgrün als schwach wirkender Sensibilisator angegeben, ebenso Methylgrün, Brillantgrün, Methylviolett, ja sogar das Safranin[3]!

Gerade auch Malachitgrün und Methylviolett, sowie Kristallviolett sind außerordentlich stark wirkende Desensibilisatoren. Zwar verschleiern hochempfindliche Platten, die man mit den Lösungen dieser Farbstoffe 1:10000 imprägniert, beim

---

1) Lüppo-Cramer, „Empfindlichkeitssteigerung durch Farbstoffe," „Die Photographie" (Stäfa-Zürich) 1921. Nr. 8 und 9.

2) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung, a. a. O. 163.

3) Eder, Handb. Bd. III (5. Aufl.), Halle 1903, S. 158, 159, 189, 191.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Eintrocknen; aber weniger empfindliche Emulsionen bleiben ganz klar und ergaben bei meinen Versuchen eine Desensibilisierung um 50—60° Eder-Hecht, d. h. sie wirken ebenso stark wie Phenosafranin oder Pinakryptolgrün. Malachitgrün, Methyl- und Kristallviolett werden schon durch Sulfit entfärbt. Diese Farbstoffe sind nun deswegen von großer theoretischer Bedeutung, weil auch deren farblose Leukobasen leicht zugänglich und genügend haltbar zur Anstellung von Versuchen mit ihnen sind, während z. B. die Leukobase des Phenosafranins zu leicht oxydabel ist, um rein hergestellt werden zu können (E. König). Jene Leukobasen werden für die Farbenphotographie mit Leukobasen, die sogen. Pinachromie der Höchster Farbwerke[1]) verwendet, indem sie in Kollodiumschichten bei der Belichtung sich wieder unter Farbstoffbildung oxydieren. Die Leukobasen unterscheiden sich von den betr. Farbstoffen sonst gleicher Konstitution nur durch den Mehrgehalt von zwei Wasserstoffatomen und sie entstehen aus den desensibilisierenden Farbstoffen durch Reduktion mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung. Ihr Verhalten gegenüber der photographischen Platte erschien mir im Interesse der weiteren Aufklärung des Desensibilisationsvorganges der Untersuchung wert.

Geeignete weniger empfindliche Bromsilberplatten wurden in den Lösungen der Leukobasen (1 : 20000) imprägniert und einerseits mit der ursprünglichen, andererseits mit der in der entsprechenden Farbstofflösung gebadeten Platte verglichen.

Unter Eder-Hechtskalen bei einer willkürlichen Lichtquelle belichtet und in Metolhydrochinon entwickelt, ergaben sich folgende Gradzahlen:

Ungefärbte Kontrollplatte	80
Leukomalachitgrün	90
Malachitgrün	44
Leukobrillantgrün	88
Brillantgrün	40
Leukokristallviolett	88
Kristallviolett	40
Leukanilin	90
Leukoblau	86

IV. P. J.

1) E. König, Phot. Korr. 1904, S. 521, Eders Jahrb. 1905, S. 342.

Während also die Farbstoffe die Empfindlichkeit um ca. 40° erniedrigen, wird durch ihre Leukobasen die Empfindlichkeit sogar nicht unerheblich erhöht. Da sich diese Wirkung auch in den meisten Fällen als deutliche spektrale Sensibilisierung äußert, so mag die Verlängerung der Skala zum Teil auf die optische Sensibilisierung gegenüber der gelblich tingierten Sensitometerlampe zurückzuführen sein. Uns interessiert hier vor allem die Tatsache, daß die Leukobasen der nämlichen Farbstoffe, die so stark desensibilisieren, diese Eigenschaft vollständig vermissen lassen. Dies scheint mir doch ein weiterer Beweis dafür zu sein, daß die desensibilisierende Wirkung der Farbstoffe auf ihrer oxydativen Wirkung beruht.

M. Abribat[1]) fand, daß die Leukobasen des Malachitgrüns und des Fuchsins entwickelnde Eigenschaften haben, was für die Beurteilung der desensibilisierenden Wirkung dieser Farbstoffe von Interesse wäre. Doch glauben Lumière und Seyewetz[2]) die Resultate von Abribat auf Verunreinigungen seiner Leukobasen zurückführen zu müssen. Während der Drucklegung dieses Buches erschien noch eine Arbeit von E. Otto Langer[3]) „Über die Reduktion von Halogensilber durch Leukobasen“, in der vermeintlich die entwickelnden Eigenschaften der Leukobasen von Phenosafranin, Pinakryptolgrün und Methylenblau festgestellt werden. Siehe hierzu Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1925, Nr. 49. Danach sind die Angaben Langers fraglich.

Was die chemische Konstitution der desensibilisierenden Farbstoffe anlangt, so hat sich die auf Grund der ersten Versuche von E. König in Gemeinschaft mit dem Verfasser geäußerte Vermutung, daß es sich hier um Chinonimidabkömmlinge handele, nicht weiter bestätigt, wie schon aus der Konstitution einer Reihe der oben genannten Farbstoffe hervorgeht. Ich hebe dies deswegen hervor, weil einige Autoren angeben, diese „Theorie“ „widerlegt“ zu haben. Es hat sich bei König und mir aber nie um eine „Theorie“ gehandelt, sondern nur um den Ausdruck von damals

1) Bull. Soc. Chim. (4) Bd. 29, S. 265.
2) A. a. O. 1921, S. 829.
3) Phot. Ind. 1925, Nr. 45.

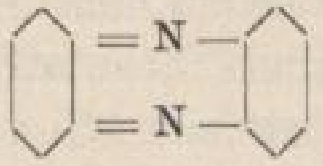
bekannten Tatsachen. Wir schrieben nämlich: „Vorläufig scheint es, als seien unter den Farbstoffen, die sich vom Chinonimid ableiten, besonders starke Desensibilisatoren zu finden. Es ist sehr bemerkenswert, daß die Oxydationsprodukte von Entwicklern, wie Amidol und p-Phenylendiamin, an denen Lüppo-Cramer zuerst die Desensibilisierung beobachtete, unzweifelhaft in die Klasse der Chinonimide gehören.“

Über die chemische Natur der neuerdings von den Höchster Farbwerken eingeführten Desensibilisatoren (Pinakryptol, Pinakryptolgrün und Pinakryptolgelb) ist nichts bestimmtes bekannt geworden. Doch veröffentlichte B. Homolka in der Photogr. Industrie 1925, S. 347 folgende Abhandlung, die wenigstens in allgemeinen Zügen erkennen läßt, um welche Art von Farbstoffen es sich bei den Pinakryptolen handeln wird.

„Das Pyrazin bildet in Form des Phenazins (oder richtiger des Diphenazins) die Muttersubstanz zahlreicher basischer Farbstoffe, so der Safranine, Eurhodine und Induline. Zu den Safraninen gehören bekanntlich die ersten, von Lüppo-Cramer entdeckten

HC = N — CH
| ||
HC = N — CH

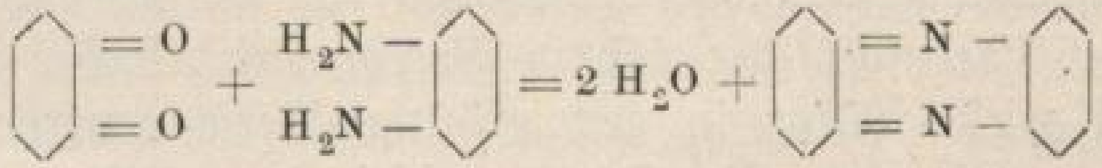
Pyrazin



Phenazin
(Diphenazin)

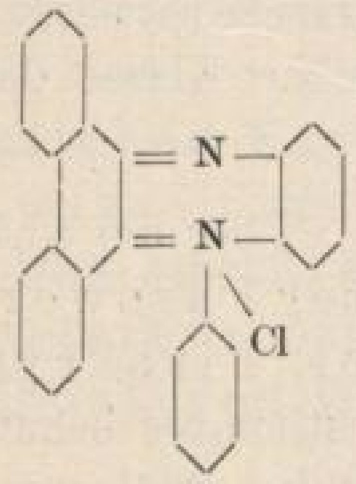
Desensibilisatoren. Die desensibilisierende Wirkung des Phenosafranins läßt kaum etwas zu wünschen übrig, es hat nur die unerwünschte Nebenwirkung, die Gelatineschicht der Trockenplatten rot anzufärben. Es gibt wohl Mittel und Wege, diese Rotfärbung zu entfernen, die hierzu erforderlichen Operationen sind aber umständlich und unter Umständen für das Negativ verderblich.

Das oben erwähnte Phenazin entsteht in glatter Reaktion durch Einwirkung von o-Diketonen auf o-Diamine, im Sinne z. B. folgender Formelgleichung:



Demnach muß man annehmen, daß das leicht zugängliche Phenanthrenchinon, als o-Diketon, sich ganz besonders zur Herstellung von Azinen und Azinfarbstoffen eignen müsse. In der Tat

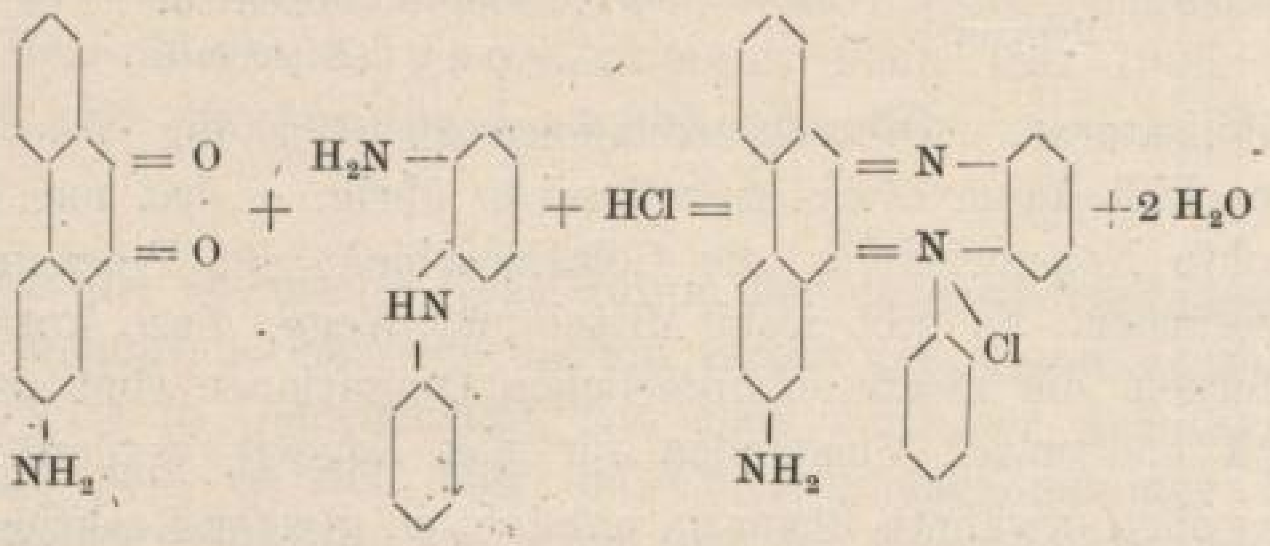
sind im Laufe der letzten Jahre wiederholt Azine der Phenanthrenreihe hergestellt worden, die Anzahl der bisher bekannten Phenanthrazonium-Farbstoffe ist jedoch sehr beschränkt; von technischer Bedeutung für die Textilfärberei ist nur einer derselben geworden, nämlich das Flavindulin, ein auxochromloser Farbstoff von folgender Formel:



Dieser Farbstoff erzeugt auf tannierter Baumwolle orangegelbe, wenig ansehnliche, aber sehr echte Töne und ist als Desensibilisator nicht verwendbar.

Es wurde nun gefunden, daß durch Einführung von auxochromen Gruppen in den Phenanthrenkern des Flavindulins grüne basische Farbstoffe entstehen, die ganz vorzügliche desensibilisierende Eigenschaften besitzen. Als auxochrome Gruppen kommen hauptsächlich Aminogruppen in Frage.

Der einfachste Repräsentant dieser Farbstoffgruppe entsteht durch Erwärmen molekularer Mengen von o-Aminodiphenylamin und 2-Amino-Phenanthrenchinon in Gegenwart von Salzsäure in alkoholischer Lösung, bis die anfangs orangegelbe Flüssigkeit grün erscheint. Die Farbstoffbildung geht im Sinne folgender Formelgleichung vor sich:



Man erhält den Farbstoff in Form von großen, violetten, dem Kaliumpermanganat ähnlichen Kristallen von der Formel $C_{26}H_{18}N_3Cl + H_2O$. Der Farbstoff löst sich in Wasser und Alkohol mit grüner Farbe und wirkt selbst in den größten Verdünnungen sehr gut desensibilisierend, ohne die Gelatineschicht anzufärben.

Verwendet man an Stelle des o-Aminodiphenylamins Homologe oder Substitutionsprodukte desselben, so erhält man homologe und

substituierte Abkömmlinge des einfachsten Farbstoffs von gleichen photochemischen Eigenschaften.

Die Herstellung dieser Farbstoffe ist von den Höchster Farbwerken zum Patent angemeldet."

Bezüglich der Oxydationstheorie der Desensibilisation hat sich vor kurzem A. Hübl[1]) wie folgt geäußert:

„ . . . . . ich möchte nur bemerken, daß die ausgesprochenen Anschauungen keineswegs im Widerspruche mit der von Lüppo-Cramer aufgestellten und durch verschiedene Versuche gestützten Oxydationstheorie stehen. Die chemischen Sensibilisatoren sind halogenabsorbierende, also meist oxydable Körper, die sich auch erst bei der Einwirkung des Lichtes geltend machen, und es ist wohl wahrscheinlich, daß im Gegensatze dazu die Desensibilisatoren oxydierende Eigenschaften besitzen müssen, um der Bromabspaltung im Lichte entgegenzuwirken."

Die wertvollen Arbeiten Hübls über das neue Gebiet der Desensibilisatoren finden sich Photogr. Rundsch. 1924, Nr. 8, 1925, Nr. 6, 7, 10, 14 und an anderen Orten. Sie werden an anderer Stelle dieses Handbuches ausführlich besprochen werden. Theoretisch ist die Beobachtung Hübls von ganz besonderer Bedeutung, daß Pinakryptolgelb die direkte Ausbleichung von Farbstoffen weitgehend verzögert. Ich kann dies auch bezüglich der Ausbleichung des Pinachroms, des Äthylzyanins und des Dizyanins bestätigen. S. auch weiter unten S. 731.

Es darf hier wohl auch an die oben S. 216 beschriebene Tatsache erinnert werden, daß eine photochemisch geschwärzte Bromsilberschicht unter Chromsäure zwar nicht im Dunkeln, wohl aber im Lichte ausgebleicht wird.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß die Wirkung der desensibilisierenden Farbstoffe aller Wahrscheinlichkeit nach auf einem oxydierenden Einfluß in Gegenwart des Lichtes beruht, lag die Vermutung nahe, daß umgekehrt die typischen optischen Sensibilisatoren vielleicht das Licht bei seiner normalen reduzierenden Wirkung unterstützen könnten. Gegen diese Vermutung schien zunächst allerdings die bekannte Tatsache zu sprechen, daß man im allge-

1) Phot. Rundschau 1925, S. 238.

meinen eine Erhöhung der Allgemeinempfindlichkeit der Bromsilberschicht durch Farbstoffe nicht beobachtet. So schreibt E. König in seinem Buche: „Das Arbeiten mit farbenempfindlichen Platten" (Berlin 1909, S. 32): „Eine Platte wird für weißes Licht durch Sensibilisierung niemals merklich empfindlicher. Im günstigsten Falle wird die durch den Sensibilisator bewirkte geringe Verminderung der Blauempfindlichkeit durch die Zunahme der Empfindlichkeit für die andern Strahlen gerade kompensiert." Ferner l. c. S. 46: „Wir erwähnten schon oben, daß eine Platte durch Sensibilisieren für das weiße Tageslicht, also für die Gesamtheit der Lichtstrahlen, nicht empfindlicher gemacht werden kann."

A. Hübl[1]) beobachtete dagegen bei Bromsilberkollodiumemulsionen, die etwas Chlorsilber enthielten, ganz beträchtliche Zunahmen der Weißempfindlichkeit durch verschiedene Farbstoffe und Lüppo-Cramer[2]) fand unabhängig davon, daß alle Brom- und Chlorsilberschichten durch optische Sensibilisatoren in ihrer Allgemeinempfindlichkeit bedeutend (bis zu 20 und 30° E.-H.) erhöht werden, wenn sie sich nur in einem niederen Reifungsstadium befinden[3]). Es scheint sich bei hochempfindlichen Platten weniger um den bloßen Einfluß der Korngröße und der Reifungsreduktionskeime zu handeln, die jene Empfindlichkeitssteigerung verhindert. Vielmehr scheint die bloße geringere Lichtempfindlichkeit der ungereiften Schichten als solche diese für die Steigerung der Allgemeinempfindlichkeit durch Farbstoffe zu disponieren. Man kann sich ja vorstellen, daß die Farbstoffe zur Aufnahme des im Lichte abgespaltenen Halogens eine gewisse Zeit gebrauchen[4]), die zwar bei an und für sich weniger empfindlichen Platten, nicht aber bei der so viel kürzeren Belichtung der hochempfindlichen zur Verfügung steht. Bei weniger empfindlichen Schichten könnte also

1) Die orthochromatische Photogr. Halle 1920, S. 89.

2) Die Photogr. Stäfa-Zürich 1921, Nr. 6, 8, 9. Auch Kolloidchem. und Photogr. 2. Aufl. S. 101.

3) Eine wichtige Untersuchung über die optische Sensibilisierung photographischer Papiere stellte K. Kieser (Phot. Korr. 1910, S. 169; Eders Jahrb. 1910, S. 116) an, in der auch mehrfach die Empfindlichkeitssteigerung gegen künstliches Licht hervorgehoben wird.

4) W. Frankenburger erklärt die optische Sensibilisierung vom modernen Standpunkte der Elektronenlehre. Er sagt: (Z. f. physik. Chemie, Bd. CV, S. 276) „Lichtelektrisch angeregte Elektronen des Farbstoffes übertragen ihre Energie auf benachbarte AgBr-Moleküle und dissoziieren sie „quasithermisch".

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

der Farbstoff Gelegenheit haben, die Keimbildung zu beschleunigen, während bei dem an und für sich hochempfindlichen Bromsilber die unterstützende Wirkung des Sensibilisators einfach zu spät käme. Von diesem Gesichtspunkte aus wäre auch vielleicht die Tatsache zu beurteilen, daß bei physikalischer Entwicklung auch gereiftes Bromsilber durch verschiedene Farbstoffe eine Empfindlichkeitssteigerung erfährt, denn diese abnorme Entwicklungsart setzt eine erheblich verlängerte Expositionszeit voraus und gibt so dem Sensibilisator Gelegenheit, mit in den Prozeß einzugreifen.

Grundsätzlich ist natürlich nicht die Möglichkeit ausgeschlossen, Farbstoffe oder auch andere Agenzien zu finden, die auch das bereits hochempfindliche Bromsilber noch weiter chemisch sensibilisieren und so einen praktischen Fortschritt erreichen lassen könnten. Es möge aber noch auf zwei Punkte aufmerksam gemacht werden, die in dieser Beziehung zu beachten sind.

Unter den bisher bekannten stark chemisch sensibilisierenden Farbstoffen zeichnen sich ganz besonders bestimmte basische aus, und diese haben durchweg die Nebenwirkung, daß sie auf gereiften Schichten leicht Schleier erzeugen, so daß der Verdacht nahe liegt, es könnte ein bisher allerdings noch nicht näher bekannter Zusammenhang zwischen diesen zweierlei Wirkungen bestehen. Sodann aber hat das Silber als chemischer Sensibilisator insofern einen Vorteil vor anderen Agenzien, als es während des Reifungsprozesses auch innerhalb des Bromsilberkornes entsteht und in diesem verteilt bleibt, während es wohl im allgemeinen schwer sein wird, andere Fremdkörper in dieser Weise dem Bromsilberkorn einzuverleiben, ohne dessen normalen Kristallbau zu stören. Derartige chemisch sensibilisierende Substanzen werden also wahrscheinlich immer nur an der Oberfläche wirken können und deshalb hinter dem mehr oder weniger im ganzen Korn verteilten Sensibilisator Silber in der Wirkung zurückstehen.

Bezüglich des auffälligen Verhaltens des Jodsilbers gegen Sensibilisierung und Desensibilisierung kann ich auf die S. 572 wiedergegebene Abhandlung: „Über die Ausbleichbilder auf Jodsilber" und frühere dort zitierte Literatur verweisen. In allen Fällen scheinen die Farbstoffe, wie schon 1889 Eder[1]) aus-

[1]) Photochemie, Halle 1906, S. 40. Siehe auch die neuere Arbeit von J. M. Eder im Jahrb. d. Radioaktivität u. Elektronik, XIX Heft 2, S. 71.

führte, als Resonatoren zu wirken und, ganz wie dies auch bei den Photohaloiden der Fall ist, kommt es vor allem auf die Tendenz des Halogensilbers zur Progression oder Regression an, welche Wirkung die Farbstoffe auf den photochemischen Vorgang ausüben.

Die Farbenempfindlichkeit scheint ceteris paribus immer dann am leichtesten erreichbar, wenn im Halogensilberkorn leicht eine möglichst weitgehende photochemische Reaktion stattfinden kann. So ist das am leichtesten weitgehend photochemisch zersetzliche Chlorsilber noch erheblich leichter sensibilisierbar als das Bromsilber. Das Jodsilber dagegen ist am schwersten zersetzbar und der optischen Sensibilisierung im gewöhnlichen Sinne überhaupt nicht zugänglich. Wird es aber vorbelichtet, so befindet es sich von Anfang an bereits in einem verhältnismäßig weitgehenden Stadium der Zersetzung, das leicht bei einer Nachbelichtung zur Umkehrung gebracht werden kann und dabei auch von optischen Sensibilisatoren unterstützt wird. Die Sensibilisatoren greifen also allerdings nach beiden Richtungen der Halogensilberzersetzung derart ein, daß sie die spektrale Empfindlichkeit verändern. Wirken sie beim normalen Prozeß auf Brom- oder Chlorsilber, so können sie gleichzeitig auch chemisch sensibilisierend wirken, sie desensibilisieren aber das Jodsilber. Auch Zyaninfarbstoffe wirken in Gegenwart von Bromionen als starke Desensibilisatoren auf Bromsilber[1]). Typische Desensibilisatoren haben vermöge ihrer ausgesprochenen oxydativen Wirkung eine überwiegende Neigung, den Umkehrungsprozeß zu unterstützen; sie erzeugen zwar auch im Reduktionsprozeß eine Farbenempfindlichkeit, die aber erst bei sehr verlängerter Exposition zum Ausdruck kommt. Beim Umkehrungsprozeß wirken sie sowohl bei Brom- wie bei Jodsilber wie starke optische Sensibilisatoren, weil ihr Oxydationsbestreben mit dem Regressionsprozeß des Halogensilbers parallel läuft. S. auch S. 699 u. f.

Anomale Desensibilisierung.

Die Fähigkeit des Jodsilbers zur optischen Sensibilisierung wurde bisher verkannt, da sie nur bei der Umkehrung des normalen Prozesses $AgJ = Ag + J$ auftritt. Auch hatten sich selbst Farbstoffe, die bei Brom- und Chlorsilber ausgezeichnete optische Sensibilisatoren sind, beim Jodsilber in bezug auf die Allgemein

1) Lüppo-Cramer, Der Photograph 1923, S. 61.

empfindlichkeit als Desensibilisatoren erwiesen, während auch sie beim umgekehrten Prozeß eine starke Farbenempfindlichkeit auslösten. Bei den Untersuchungen über diese Verhältnisse[1]) war nun eine auffällige Anomalie vorläufig unerörtert geblieben. Vorbelichtete Jodsilberplatten, die in Phenosafraninlösung 1 : 20 000 gebadet waren, hatten bei der zweiten Belichtung kontrastreiche Umkehrungsbilder geliefert, während nach der Imprägnierung in zehnfach stärker konzentrierten Bädern die Umkehrung sonderbarerweise mehr oder weniger vollständig ausblieb. Irgend eine Folge der Schirmwirkung bei der stärker gefärbten Schicht spielte bei diesen Reaktionen keine Rolle, denn reine Gelatineschichten, die mit Phenosafraninlösung 1 : 2000 gefärbt waren, hatten als Lichtfilter keinen merklichen Einfluß auf die Umkehrung des Bildes in der Schicht, die mit der verdünnteren Lösung imprägniert war. Auch um einen Einfluß bei der Entwicklung konnte es sich nicht handeln. Je zwei vorbelichtete Jodsilberplatten wurden in Phenosafraninlösung 1 : 20 000 gebadet und unter Sensitometerskalen belichtet. Alsdann wurde die eine Platte in Wasser, die andere in Phenosafraninlösung 1 : 2000 gebadet und nach dem Trocknen beide Platten Amidol-Pottasche entwickelt. Es war auch dann kein merklicher Unterschied auf den beiden Platten vorhanden. Die Erscheinung, daß eine stärkere Safraninlösung bei der Umkehrung des vorbelichteten Jodsilbers versagt, kann also nicht auf derartige sekundäre Momente zurückgeführt werden.

Die beschriebene Anomalie tritt nun noch reiner zutage bei der erstmaligen Lichtwirkung auf Jodsilber. Hier ist zu beachten, daß die stärker gefärbte Schicht eine starke Schirmwirkung ausübt, die sich aber doch als Unterstützung der desensibilisierenden Wirkung des Farbstoffes geltend machen müßte. Wurden aber Jodsilbergelatineplatten mit Phenosafraninlösung 1 : 2000 bezw. 1 : 20 000 imprägniert, so war die Desensibilisierung bei der schwächer gefärbten Platte paradoxerweise um 14 bis 20 Grad Eder-Hecht stärker. Die ungefärbte Platte einer Versuchsserie zeigte nach kurzer Belichtung im Tageslichte über 100 Grad, die mit Phenosafranin 1 : 2000 64, mit 1 : 20 000 aber nur 48 Grad.

Ähnlich wie Phenosafranin verhielten sich auch Tolusafranin, Pinasafrol und Brillantrhodulinrot gegenüber dem nicht vorbelichteten Jodsilber. Die Paradoxie zeigte sich indessen nur bei Jodsilber, nicht bei Bromsilber, hier auch dann nicht, wenn sehr stark konzentrierte Bäder eines Desensibilisators verwendet wurden: Pinasafrol (= Tolusafranin ?) 1 : 200 desensibilisierte die Bromsilberplatte noch um mehr als 20 Grad stärker als die Lösung 1 : 2000.[2])

Die das Jodsilber desensibilisierende Lösung des Phenosafranins 1 : 20 000 konnte noch weiter auf das zehnfache verdünnt werden, ohne daß die Wirksamkeit sich merklich änderte; bei weiterer Verdünnung auf das zehnfache, also bei 1 : 2 Millionen, nahm die Wirkung allerdings bedeutend ab (um 10 Grad gegenüber der mit der Lösung 1 : 200 000), doch war gegenüber der ursprünglichen Platte immer noch eine Empfindlichkeitsverringerung um 30 Grad festzustellen.

Da sich ergeben hatte, daß die geringere desensibilisierende Wirkung der konzentrierten Lösung auf das Jodsilber nicht etwa auf eine Beeinflussung des Entwicklungsvorganges zurückzuführen sein kann, eine Filterwirkung aber die Empfind-

---

1) Phot. Ind. 1921, Nr. 34; Die Photographie, Stäfa-Zürich 1921, Nr. 10.

2) Auch bei Quecksilberjodidgelatine konnte ich eine anomale Desensibilisierung nicht feststellen.

lichkeitsverringerung doch nur unterstützen konnte, so schienen eigentlich nur zwei Möglichkeiten für eine Deutung jener anomalen Desensibilisierung übrig zu bleiben. Man könnte annehmen, daß trotz der direkt sichtbaren stärkeren Anfärbung der Gesamtschicht durch die konzentriertere Lösung doch eine stärker wirksame Aufnahme des Farbstoffes aus der verdünnteren Lösung durch das Jodsilber stattfände, wobei man an die anomale Adsorption bei den Photohaloiden [1]) denken könnte. Die Paradoxie, daß eine verdünntere Lösung von salzsaurem Amidol ein stärkeres Entwicklungsvermögen besitzt als eine konzentriertere [2]), schien ebenfalls ein verwandter Fall zu sein. Auch die vor kurzem veröffentlichten Erwägungen von F. Sekera [3]) über den verschiedenen Zustand mehr oder weniger konzentrierter Lösungen schienen mir anfänglich nicht ungeeignet, bei der Deutung der in Rede stehenden anomalen Desensibilisierung von Bedeutung sein zu können.

Daß aber eine wesentlich veränderte Aufnahmeart des Farbstoffes aus der verdünnteren Lösung durch das Jodsilber für die Reaktion nicht entscheidend sein kann, scheint aus folgenden Versuchen hervorzugehen. Es wurde eine Anzahl Jodsilberplatten zuerst in der sehr verdünnten Phenosafraninlösung 1 : 200 000 gebadet und getrocknet. Alsdann wurde ein Teil dieser Platten in der Lösung 1 : 2000 nachgebadet und wiederum getrocknet. Auch die umgekehrte Reihenfolge der Bäder wurde versucht. Bei allen diesen Anfärbungen trat aber immer nur der gleiche, geringere Desensibilisierungsgrad der stärkeren Lösung hervor. Dies scheint doch zu beweisen, daß von einer stärkeren adsorptiven Aufnahme des Farbstoffes aus der verdünnteren Lösung als Ursache der stärker desensibilisierenden Wirkung gegenüber der durch eine konzentriertere nicht die Rede sein kann.

Es scheint also fast, als ob die beschriebene anomale Desensibilisierung sich bei der photochemischen Reaktion selbst herausbildet, doch ist es mir bisher nicht gelungen, hierfür eine plausible Erklärung zu finden. In Gegenwart chemischer Sensibilisatoren (Nitrit) tritt übrigens die anomale Desensibilisierung nicht mehr ein.

Zu erwähnen ist noch, daß Methylenblau, Janusgrün B und Binschedlersgrün keine anomale Desensibilisierung zeigen [4]), daß also auch individuelle Eigenschaften der Farbstoffe hier mitspielen.

Nachträglich wurde auch noch festgestellt, daß die anomale Desensibilisierung des Jodsilbers auch sehr prägnant bei dem Pinakryptol gelb auftritt, was deswegen nicht unwichtig ist, weil hierbei kaum eine Schirmwirkung in Frage kommt.

Thalliumjodürgelatine läßt sich leicht optisch sensibilisieren und unterliegt auch der Desensibilisierung ganz ähnlich wie die Bromsilbergelatine.

Wie Jodsilber wird auch das Quecksilberjodid in Form der roten Gelatineemulsion (s. S. 71 u. f.), sowie auch Quecksilberjodürgelatine nicht nur durch typische Bromsilberdesensibilisatoren, sondern auch durch Farbstoffe, die Bromsilber sensibilisieren, in hohem Grade desensibilisiert (Erythrosin, Pinaflavol u. a.).

1) Lüppo-Cramer, Kolloid-Zeitschr., Bd. VIII, S. 97.
2) Lüppo-Cramer, Phot. Industrie, 1920, Nr. 11.
3) F. Sekera, Kolloid-Zeitschr., Bd. XXVIII (1920), S. 255.
4) Die Photographie (Stäfa-Zürich) 1922, Nr. 7).

Zur optischen Sensibilisierung der Jodsilberausbleichschichten.

In einer ersten Mitteilung über die Ausbleichbilder auf Jodsilber[1]) wurde ausgeführt, daß die durch diffuse Vorbelichtung von Bromsilberplatten und darauffolgende Umwandlung in Jodsilber entstehenden, Silberkeime und adsorbierte Jodionen enthaltenden Jodsilbergelatineschichten, besonders wenn sie durch geeignete Farbstoffe und mit Zusatz von Bromsalz „sensibilisiert" werden, eine relativ hohe Lichtempfindlichkeit aufweisen. Sie geben dabei natürlich ein positives Bild. So hatte beispielsweise eine in der gekennzeichneten Weise hergestellte Jodsilberplatte, die mit Phenosafranin und KBr imprägniert worden war, eine um 30 bis 40° E.-H. gesteigerte Empfindlichkeit gegenüber ihrem unveränderten Ausgangsmaterial, einer Bromsilber-Diapositivplatte ergeben.

Bei der hohen Farbenempfindlichkeit derartiger Jodsilberschichten erschien es interessant, sie in dieser Beziehung einmal mit hochempfindlichen, nicht sensibilisierten Trockenplatten zu vergleichen. Da zugleich auch ein praktischer Zweck hierbei verfolgt wurde, nämlich die Prüfung auf die eventuelle Notwendigkeit einer vorsichtigen Behandlung derartig sensibilisierter Jodsilberplatten gegen das übliche rote Dunkelkammerlicht, so wurde zur Herausfilterung langwelliger Strahlen eine gewöhnliche Rotscheibe benutzt, wie ich sie zur Beleuchtung meiner Dunkelkammern zu verwenden pflege. Die Farbenempfindlichkeit wird hier also nur ganz summarisch bestimmt und die an dem Sensitometer abgelesenen und hier registrierten Zahlen der Grauskala bedeuten in der Hauptsache die Gesamtwirkung der roten und gelben Strahlen (kurz bezeichnet als „Rotempfindlichkeit").

Als Lichtquelle diente eine 60kerzige Osramlampe, die in zirka 1 m Entfernung zwei genau gleiche Eder-Hecht-Skalen gleichzeitig beleuchtete, unter denen das Rotfilter montiert war.

Alle Platten wurden 5 Minuten lang rot belichtet, die diffus vorbelichteten und alsdann mit der Renwickschen Jodidmischung in Jodsilber umgewandelten Diapositivplatten in Amidol-Soda, die gewöhnlichen Vergleichsplatten im üblichen Metol-Hydrochinon entwickelt.

Die Imprägnierung der Jodsilberschichten erfolgte durch 2 Minuten langes Baden in folgender Lösung: 10 ccm Farbstofflösung

1) „Phot. Industrie" 1925, Nr. 24, dieses Buch S. 572.

1:1000, 80 ccm Wasser, 10 ccm 10prozentige Bromkaliumlösung (dann trocknen). Die Platten wurden stets frisch imprägniert, da die vorbelichteten und dann in Jodsilber übergeführten Platten einem langsamen Abklingen unterliegen, offenbar weil adsorbierte Jodionen das Vorbelichtungssilber auch im Dunkeln langsam wieder in Jodsilber überführen.

Die „Rotempfindlichkeit“ in Graden der Eder-Hecht-Skala war folgende:

I. Vergleichsplatten ohne Farbstoff.

Agfa Extrarapid (16—17° Sch.)	48
Eisenberger Reform	46
In Jodsilber umgewandelte vorbelichtete Diapositivplatte	
ohne KBr	46
mit KBr	54

Die ursprüngliche Diapositivplatte gab keinen Eindruck.

II. Mit Bromsilber-Sensibilisatoren und KBr imprägnierte, nach der Vorbelichtung in Jodsilber umgewandelte Platten

Erythrosin	48
Rhodamin B	76
Pinachrom	76

Äthylrot, Äthylzyanin und Isochinolinrot lieferten keine richtige Ausbleichung.

III. Platten wie in II, aber mit Bromsilber-Desensibilisatoren

Kristallviolett	66
Brillantrhodulinrot	60
Pinakryptolgelb	66
Fuchsin	60

Beim Fuchsin bleicht auch der primäre Lichteindruck stark aus, so daß keine großen Kontraste entstehen. In dieser Beziehung ist das Flavindulin charakteristisch, das ohne Belichtung die ganze primäre Schwärzung ausbleicht, so daß überhaupt kein Bild zustande kommt.

Die besten, d. h. kontrastreichsten Bilder wurden mit den folgenden Desensibilisatoren erhalten:

Pinakryptolgrün	76
Methylenblau	86
Phenosafranin	88
Malachitgrün	98
Methylgrün	104

IV. Wurde das Bromsalz fortgelassen, so lieferten

Pinakryptolgrün	60
Phenosafranin	78
Methylenblau	90
Methylgrün	86

Die erhaltenen Zahlen lehren folgendes. Die Jodsilberplatte ist in der „Rotempfindlichkeit" schon ohne jede Imprägnierung im Schwellenwert ebenso hoch wie die zum Vergleich herangezogenen gewöhnlichen Trockenplatten, bei KBr-Gegenwart diesen sogar erheblich überlegen (54° gegenüber 46 bzw. 48°). Es ist also bei den Jodsilberschichten auch schon ohne Farbstoff eine Tendenz zur Ausbleichung im roten Lichte vorhanden, die einer geringeren Lichtmenge bedarf als gewöhnliche Trockenplatten zum Eintritt der normalen Schwärzung.

Eine große Anzahl von Farbstoffen wirkt nun als „Sensibilisatoren" bei dieser Ausbleichung, also bei einem der gewöhnlichen Sensibilisierung des Bromsilbers entgegengesetzt gerichteten Prozesse. Dabei verhalten sich Farbstoffe, die Bromsilber sensibilisieren, nicht grundsätzlich anders als diejenigen, die auf Bromsilber eine stark die Gesamtempfindlichkeit vermindernde Wirkung ausüben, denn Pinachrom und Rhodamin liefern ebenso hohe Zahlen wie die ersten unter II aufgeführten Bromsilberdesensibilisatoren, während allerdings nicht nur das gelbgrün sensibilisierende Erythrosin, sondern ganz besonders die ausgesprochenen Rotsensibilisatoren für Bromsilber, Äthylrot und Äthylzyanin, wie auch Isochinolinrot den Ausbleichprozeß im Rot nicht unterstützen. Immerhin liefern die Desensibilisatoren wohl durchschnittlich die weitestgehende Ausbleichung, besonders auch, was die Intensität der Wirkung anlangt, die ja in den angegebenen Schwellenwertzahlen nicht zum Ausdruck kommt. Das Aussehen dieser Bilder entspricht übrigens ganz dem oben S. 578 bildlich wiedergegebenen.

Die Zahlen unter IV zeigen, daß die dort genannten Farbstoffe auch ohne KBr-Zusatz die Ausbleichung stark „sensibilisieren", aber doch wesentlich schwächer als bei gleichzeitiger Gegenwart des Bromsalzes. Da lösliche Bromide die Sensibilisierung des Bromsilbers im gewöhnlichen Sinne stark beeinträchtigen, steht ihre entgegengesetzt gerichtete Wirkung beim Ausbleichungsprozeß damit im Einklang, daß hier die Umkehrung des normalen

photochemischen Prozesses vorliegt, wie dies ja auch verständlich ist und früher[1]) von mir begründet wurde.

Durch Jodsalzzusatz zur Farbstofflösung (anstatt der 10-prozentigen KBr-Lösung 0,1, höchstens 1prozentige JK-Lösung zu verwenden!) kann man die Empfindlichkeit gegen die Ausbleichungsreaktion noch beträchtlich erhöhen, doch leidet hierbei oft auch schon der unbelichtete Bildgrund.

Als Ergänzung sei hier noch registriert, daß im gewöhnlichen Sensitometerlichte (d. h. ohne Rotfilter) die Empfindlichkeitsverhältnisse der als Kontrollplatten verwendeten Bromsilberschichten folgende waren (willkürliche Lichtmenge):

Agfa-Extrarapid	98
Diapositiv	46
Jodsilberausbleichplatte (ohne Farbstoff)	42

Der Überlegenheit der gefärbten Jodsilberschichten über die hochempfindliche Agfaplatte im roten Lichte, die in mehreren Fällen bis 50° E.-H. betrug, steht also unter gewöhnlichen Lichtverhältnissen eine höhere Empfindlichkeit der Agfaplatte im Verhältnis zu der (ungefärbten) Jodsilberplatte um 56° gegenüber.

Für die praktische Verarbeitung der Jodsilberausbleichschichten bei dem gewöhnlichen Dunkelkammerlichte ist also zu beachten, daß diese Platte nach der „Sensibilisierung" mit zahlreichen Farbstoffen, unter denen gerade Bromsilber-Desensibilisatoren die wirksamsten sind, mit noch größerer Vorsicht zu behandeln sind als hochempfindliche Bromsilberplatten. Unter Umständen sind sie sogar noch empfindlicher als gute orthochromatische Platten, denn die sehr stark gelbgrünempfindliche Platte Kranz I zeigt unter dem Rotfilter nur die Zahl 84.

Nachträglich wurde auch die relative Empfindlichkeit gegen die von einer Gelbscheibe (stark gefärbte Tartrazingelatineschicht) durchgelassenen Strahlen untersucht. Die mit Rhodamin B und Phenosafranin bei Gegenwart von KBr imprägnierten Jodsilberausbleichbilder reichten bis 110° bzw. 104° der Skala, während die Agfa-Extrarapid nur bis 88° reichte. Ohne Farbstoff, nur mit KBr imprägniert zeigte die Jodsilberausbleichplatte unter dem Gelbfilter kaum 10°; hier tritt die optische Sensibilisierung durch die Farbstoffe in einem so hohen Grade hervor, wie er auch in den

1) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte, II. Auflage, Leipzig, Ed. Liesegangs Verlag (M. Eger) 1922, S. 151 u. f. Dieses Buch S. 577.

günstigsten Fällen der optischen Sensibilisierung des Bromsilbers kaum auftritt[1]).

Die im vorstehenden beschriebenen Versuche bestätigen und erweitern frühere Befunde über die Wirkung von Farbstoffen[2]), die nach beiden Richtungen der Halogensilberzersetzung in den photochemischen Prozeß derart eingreifen können, daß sie nicht nur die spektrale, sondern auch die Weißempfindlichkeit in hohem Grade beeinflussen.

Das Jodsilber ist im normalen Sinne kaum optisch sensibilisierbar, erleidet vielmehr durch viele Farbstoffe eine bedeutende Verringerung seiner Gesamtempfindlichkeit und zwar auch durch solche Farbstoffe, die beim Bromsilber als Sensibilisatoren wirken[3]). Befindet das Jodsilber sich aber wie in den eingangs beschriebenen Versuchen im Stadium der Umkehrung infolge der Anwesenheit von Silberkeimen und adsorbierten Jodionen

---

1) Das Silber in den Jodsilberausbleichschichten selbst läßt einen ausgeprägten Charakter als optischer Sensibilisator im allgemeinen nicht erkennen, offenbar weil unter diesen Verhältnissen kein eigentliches „Photojodid", sondern ein „Keimbloßlegungs"-Produkt vorliegt („Phot. Ind." 1921, Nr. 21). Das ist schon von den Lassaigneschen Papieren bekannt, die nur blauempfindlich sind („Phot. Korr." 1907, S. 539). Eine optische Sensibilisierung des Halogensilbers durch Silber setzt natürlich eine besonders günstige Verteilung dieser Substanz voraus, wie es entweder durch Belichtung (wie in den Becquerelschen Phänomenen) oder durch die zu ausgesprochen farbigen Komplexen führenden synthetischen Methoden erreicht wird. Der Einwand von W. Clark („Brit. Journ." 1925, S. 463) gegen die Reduktionstheorie der Reifung, daß das gereifte Halogensilber doch nicht panchromatisch sei, ist daher auch nicht berechtigt, denn nicht jede Spur von Silber, die sich an der Oberfläche eines Bromsilberteilchens befindet, braucht als optischer Sensibilisator zu fungieren. S. hierzu auch S. 9. Es sei daran erinnert, daß auch meine Versuche über panchromatische Sensibilisierung des Chlorsilbers durch kolloides Silber mit Photochloridschichten angestellt wurden, die vor der Belichtung von den an der Oberfläche liegenden Silberkeimen befreit worden waren (Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1909, S. 275). Kornoberflächliches Silber kann daher sehr wohl ohne Einfluß auf die spektrale Empfindlichkeit sein. Daß aber unter Umständen auch eine Änderung der spektralen Empfindlichkeit durch die Reifung eintreten kann, wie S. 289 ausgeführt wurde, ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß unter gewissen Bedingungen des Emulsionsprozesses auch mehr im Korninnern eine spurenweise Reduktion des (Gelatine einschließenden) Bromsilbers eintritt.

Vor kurzem hat auch Sheppard (Colloid. Sympos. Monogr. 1925, Sonderdr. S. 9) festgestellt, daß die Zerstörung der Keime keine merkliche Veränderung in der spektralen Empfindlichkeit bewirkt. Auch er zieht daraus ähnliche Schlüsse wie Clark.

2) Negativentwicklung, S. 160 ff.

3) Negativentwicklung, S. 154.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

(Ag + J = AgJ), so wird es in seiner Tendenz zur Umkehrung des normalen photochemischen Prozesses durch Farbstoffe weitgehend unterstützt und zwar wiederum ohne grundsätzliche Rücksicht darauf, ob die betreffenden Farbstoffe das Bromsilber sensibilisieren oder desensibilisieren. Der Farbstoff folgt also der ihm von der photochemischen Reaktion des Jodsilbers aufgezwungenen Richtung, was so weit geht, daß selbst die beim Bromsilber so charakteristischen Unterschiede zwischen Sensibilisatoren und Desensibilisatoren in den Hintergrund treten.

Beim Bromsilber ist die Tendenz zur Umkehrung relativ gering, der primäre Prozeß tritt ganz in den Vordergrund. Es ist leicht optisch sensibilisierbar und unter Umständen wird es durch sensibilisierende Farbstoffe auch weitgehend in seiner Allgemeinempfindlichkeit erhöht[1]). Hier unterscheiden sich auch die Desensibilisatoren scharf von den Sensibilisatoren durch ihren enormen Einfluß auf die Weißempfindlichkeit. Gleicht man aber die Verringerung der Gesamtempfindlichkeit durch verlängerte Belichtung aus, so zeigen auch sie eine Sensibilisierung im spektralen Sinne[2]).

Unter allen hier geschilderten Verhältnissen wirkt der Farbstoff vermöge seiner spektralen Absorption auch auf die Empfindlichkeit des Halogensilbers im rein spektralen Sinne, ob hierauf nun eine Empfindlichkeitssteigerung oder -verminderung, eine Progression oder Regression folgt. Der Farbstoff wirkt also in dieser Beziehung unabhängig von der Richtung des photochemischen Prozesses als optischer Resonator, wie dies J. M. Eder[3]) schon 1889 näher ausführte. Auch das kolloide Silber wirkt als optischer Resonator, denn es erweitert die Farbenempfindlichkeit des Halogensilbers sowohl bei der Progression (Bequerel-Effekt) wie bei der Regression (Herschel- und Villard-Effekt)[4]).

Abgesehen von der rein optischen Resonanzwirkung der Farbstoffe, die wohl in allen Fällen der Halogensilberanfärbung in die Erscheinung tritt, ist die Art ihrer Einwirkung auf Richtung und Geschwindigkeit der photochemischen Zersetzung noch eine ungenügend geklärte Frage. Scheint doch aus den Jodsilberreaktionen hervorzugehen, daß die Tendenz der photochemischen Reaktion des

1) Lüppo-Cramer, Kolloidchemie und Photogr., II. Aufl., Dresden 1921, S. 101.
2) Negativentwicklung, S. 38.
3) J. M. Eder, Photochemie, Halle 1906, S. 43.
4) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 50.

gefärbten Substrates auch für das Verhalten der Farbstoffe von entscheidender Bedeutung ist. Bei der Sensibilisierung bzw. Desensibilisierung des Bromsilbers ist aber die Natur der Farbstoffe ausschlaggebend. Da alle Desensibilisatoren schwache Oxydationsmittel sind, so ist ihre gegen die photochemische Zersetzung des Bromsilbers gerichtete Tendenz sowie ihre den gleichsinnig gerichteten Jodsilberausbleichungsprozeß unterstützende Wirkung verständlich. Wenn dieser Ausbleichungsprozeß aber auch durch typische Bromsilbersensibilisatoren unterstützt wird, so zeigt dies wiederum, daß beim Jodsilber die regressive Tendenz so stark überwiegt, daß der Farbstoff ihm hierin zu folgen gezwungen wird. Über die Art der Verkettung der Farbstoffreaktion mit der des Halogensilbers wissen wir also noch nichts Endgültiges auszusagen.

Die Herstellung der oben[1]) besprochenen Ausbleichbilder auf Bromsilberschichten, die nach einer diffusen Vorbelichtung zunächst vollständig in Jodsilber übergeführt werden, ist mit mehreren Übelständen verbunden. Zunächst ist das Arbeiten mit Jodsilberplatten wegen ihrer schweren Fixierbarkeit unbequem und man kann auch die gewöhnlichen Bromsilberentwickler nicht anwenden, da das Jodsilber zu schwer reduzierbar ist.

Schwerwiegender ist aber der Umstand, daß die vollständig in Jodsilber übergeführten Schichten nicht immer den für die meisten Zwecke erforderlichen Grad der Deckung des Bildgrundes erreichen lassen, sei es nun, weil trotz der Gegenwart von Thiosulfat und Sulfit in der Renwickschen Lösung die Keime bei der Behandlung des vorbelichteten Bromsilbers mit der Jodierungslösung doch auch schon ohne Lichtzutritt zu weitgehend wieder in Jodsilber übergeführt werden, sei es, daß auch die Entwicklung mit alkalischer Amidollösung nicht ausreicht, um eine genügend deckende Silberreduktion zu veranlassen.

Ich versuchte daher, auf eine Variante dieses Prozesses zurückzugreifen, die seinerzeit der Ausgangspunkt dieser und anderer Untersuchungen über die Desensibilisation gewesen war[2]). Man führt die Bromsilber- (Diapositiv-) Schicht nach einer entsprechend kürzer dosierten diffusen Vorbelichtung nur kornoberflächlich in

1) S. 572 und 699.

2) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte, II. Aufl. Leipzig, Ed. Liesegangs Verlag (M. Eger) 1922, S. 132.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Jodsilber über, indem man sie zwei Minuten lang in einer nur 0,1prozentigen KJ-Lösung badet. Man wäscht einige Minuten und badet die noch nassen Platten zwei Minuten lang in der früher angegebenen Lösung (10 ccm Phenosafranin 1:1000, 80 ccm Wasser, 10 ccm 10proz. KBr) und trocknet. Die auf diese Weise erhaltenen Schichten zeigen zwar bei der zweiten Belichtung bei weitem nicht die hohe Empfindlichkeit der Platten früher beschriebener Herstellungsart in bezug auf den Schwellenwert, sie haben aber doch vor diesen einen großen Vorzug. Denn sie lassen eine beliebig starke Deckung des Bildgrundes zu und entwickeln und fixieren ganz in der bei gewöhnlichen Platten üblichen Weise. Wie die Gesamtempfindlichkeit, so steht auch die spezifische Farbenempfindlichkeit wohl etwas hinter der der reinen Jodsilberausbleichschichten zurück, doch ist sie immerhin noch eine sehr hohe.

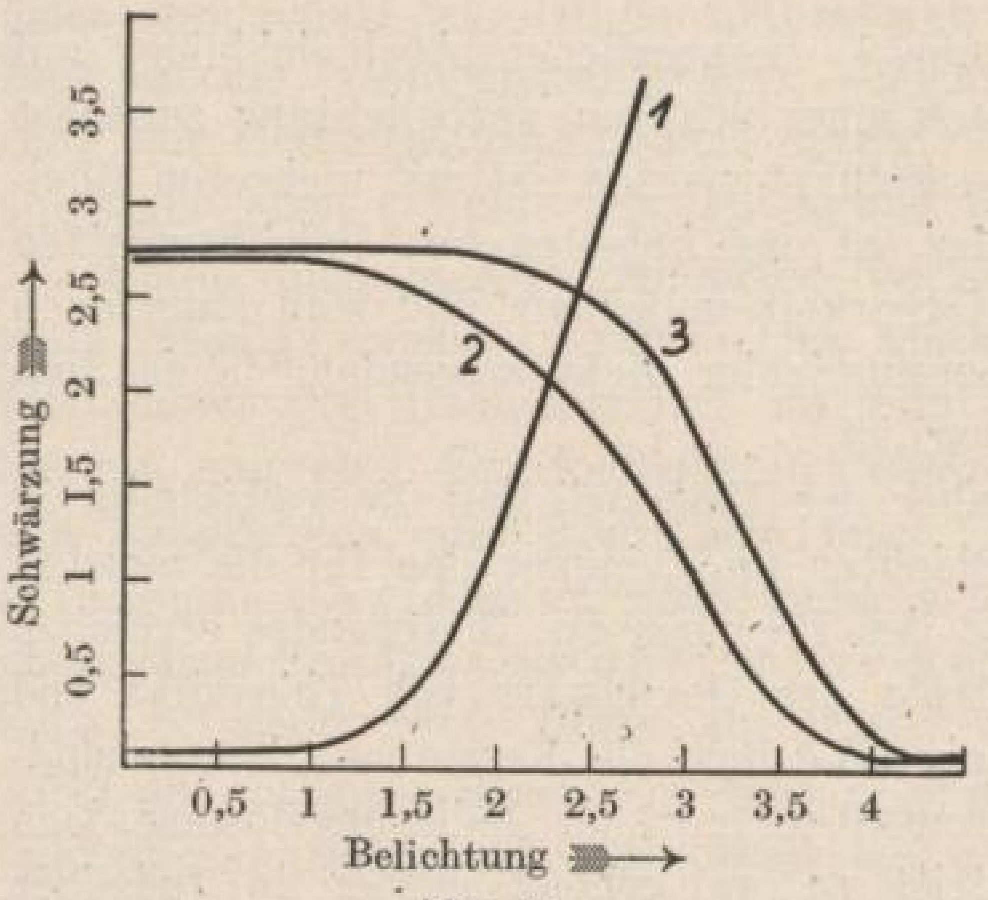


Abb. 96.

Das Diagramm in Abb. 96 zeigt in Kurve 1 die Schwärzung der ursprünglichen Bromsilberplatte, in Kurve 2 den Verlauf der Ausbleichung der oben besprochenen Schichten. Kurve 3 zeigt als Ergänzung das Ausbleichbild auf der nur vorbelichteten und dann nur mit Phenosafranin + KBr imprägnierten, also jodsilberfreien Platte. Alle drei Platten wurden unter dem Goldbergschen Graukeil gleichmäßig mit einer Osramlampe ohne Filter belichtet, in Metolhydrochinon entwickelt und densographiert[1]).

1) Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, eine Beobachtung über das freiwillige Zurückgehen des latenten Bildes auf derartigen Schichten zu registrieren. Es wurden vorbelichtete Platten sowohl nur mit JK behandelt (a), wie auch nachher noch mit Phenosafranin + KBr imprägniert (b) bei Lichtabschluß aufgehoben. Nach 4 Monaten war die beim Entwickeln erzielbare Schwärzung bei b von 1,9 auf 0,3 zurückgegangen, während die Platte a noch dieselbe Schwärzung wie anfänglich und auch bei der nun stattfindenden Imprägnierung mit Desensibilisator + KBr wieder genau dasselbe Ausbleichbild ergab wie in frischem Zustande.

Kurve 2 fällt wesentlich eher ab als 3, die Platte ist also beträchtlich empfindlicher als die entsprechend vorbehandelte reine Bromsilberplatte. Stellt man Vergleiche zwischen der Originalplatte und der partiell jodierten und alsdann mit Phenosafranin + KBr „sensibilisierten" Schicht an, indem man sie unter Eder-Hecht-Skalen belichtet, so zeigt die jodsilberhaltige Platte eine erheblich längere Skala als die Originalschicht, während man dem Kurvenbilde eigentlich entnehmen sollte, daß der Schwellenwert von 1 und 2 ungefähr an derselben Stelle läge.

Jedenfalls sollte man aber nicht annehmen, daß die Platte, die zur Ausbleichkurve 2 führt, weniger empfindlich sein könnte als 1, da der Wendepunkt der Kurve 1 zum Aufstieg doch annähernd an derselben Stelle der Belichtung liegt, wie der Punkt des Abstieges in Kurve 2. Exponiert man indessen die Platten in der Kamera auf einen „Naturausschnitt", so beobachtet man in zunächst überraschender Weise, daß man die Ausbleichplatte um das Mehrfache länger belichten muß als die ursprüngliche Diapositivplatte, um ein annehmbares Bild zu erhalten. Dies rührt offenbar nur daher, daß man bei der Ausbleichung, die ja zu einem Positiv führt, vor allem auch eine vollkommene Ausbleichung zu Weiß verlangt, während bei der normalen „Negativ"-Platte ja von vornherein das „Weiß" vorhanden ist. Immerhin ist aber diese Art von Platten für direkte Aufnahmen wohl nur in seltenen Ausnahmefällen zu verwenden, da sie noch zu wenig empfindlich sind; für die Herstellung von Duplikatnegativen sind sie indessen sehr geeignet und den früher[1]) von mir für diesen Zweck vorgeschlagenen reinen Bromsilberplatten wohl in mancher Beziehung überlegen[2]).

Interessant ist, daß Farbstoffe, die bei den vollständig in Jodsilber umgewandelten Schichten den Umkehrungsprozeß in wertvoller Weise unterstützen, bei den nur partiell jodierten Platten vollkommen versagen können. So läßt sich das Rhodamin B, das bei jenem älteren Verfahren sogar besser wirkte als das Phenosafranin, für die im vorstehenden beschriebenen Platten gar nicht verwenden;

1) Die Photogr. Stäfa-Zürich, 1922, S. 219; auch referiert Phot. Rundschau 1922, S. 269.

2) Nachträglich wurde gefunden, daß bei den reinen Bromsilberschichten die Ausbleichung durch Diaethyl- und besonders durch Tetramethylsafranin sowohl in bezug auf die Gesamtempfindlichkeit, wie auf die Farbwirkung beträchtlich weitgehender erfolgt als durch Phenosafranin. Dagegen bleicht das Tetraaethylsafranin in Gemeinschaft mit KBr den Bildgrund fast vollständig aus.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

es tritt in seiner Gegenwart überhaupt kaum eine Ausbleichung ein. Methylgrün und Pinakryptolgrün geben zwar noch gute und klare Ausbleichbilder, aber die Skala ist außerordentlich viel kürzer als auf den vollständig jodierten Schichten. Methylenblau und Malachitgrün, die bei den ganz in Jodsilber übergeführten Schichten so hervorragend wirken, liefern bei dem nur partiell jodierten Bromsilber keine klare Ausbleichung. Die Tendenz zur Umkehrung ist offenbar bei den vollständig in Jodsilber übergeführten Schichten an sich viel größer als bei den hauptsächlich noch aus Bromsilber bestehenden.

Vor kurzem hat B. H. Caroll[1]) eine wertvolle Untersuchung veröffentlicht: „Solarization and Photographic Reversal by Desensitizers", in der er meine Versuche über die Ausbleichung vorbelichteter Bromsilberplatten nach einer Imprägnierung mit Farbstoffen und Bromsalz bestätigt und erweitert. Caroll untersuchte an mehr als 20 Farbstoffen das Absorptionsmaximum sowie den Gesamtbezirk und das Maximum der umkehrenden Wirkung und bestätigte u. a. auch, daß das latente Bild nach einer Imprägnierung mit „Desensitol"[2]) und KBr in wenigen Tagen stark abgeschwächt wird. Caroll stimmt in seiner zusammenfassenden Übersicht über seine Ergebnisse meiner Oxydationstheorie der Desensibilisierung zu, er macht aber auch auf die noch bestehenden Schwierigkeiten und anscheinenden Widersprüche aufmerksam. Er weist auch nachdrücklich darauf hin, daß man bei den Farbstoffreaktionen an Silbersalzen stets den Gesamtkomplex Silbersalz + Farbstoff ins Augen fassen müsse.

Caroll verfolgte bei seinen spektrographischen Untersuchungen besonders auch die Absicht, eine möglichst gute Wirkung des Infrarot zu erzielen, und er empfiehlt für diesen Zweck die Imprägnierung von feinkörnigen Platten mit „Desensitol" oder Brillantgrün zusammen mit Bromkalium.

Von der Überlegung ausgehend, daß Kupfersalze ein Absorptionsband im Rot und Infrarot besitzen und zugleich Oxydationsmittel sind, prüfte Caroll auch Kupfersalze in ähnlicher Weise wie die desensibilisierenden Farbstoffe auf ihr Ausbleichvermögen gegenüber dem latenten Bilde und fand in der Tat, daß geeignete

1) Journ. Phys. Chem. 29 (1925), S. 693 bis 704.

2) „Desensitol" ist nach E. König ein unreines Safranin. Vgl. Lüppo-Cramer, Negativentwicklung. II. Aufl., S. 67.

verdünnte Kupfersalzlösungen (0,04proz. Lösung von Kupfertartrat und 0,1proz. von Kupferazetat) auf vorbelichteten Platten ein Umkehrungsbild in dem Spektralbereich zwischen 0,67 bis 0,88 μ erzeugen. Ich habe diesen außerordentlich interessanten Versuch von Caroll nachgeprüft und ebenfalls gefunden, daß die mit Kupfertartrat imprägnierte vorbelichtete Diapositivplatte unter intensivem Rotfilter ein ganz deutliches Ausbleichbild ergibt, während ohne Rotfilter keinerlei Umkehrung, sondern ein normales Bild entstand.

Auch mit Ferrisalzen erhält man nach Caroll deutliche Anzeichen von Umkehrung im Rot. Dieses Ergebnis ist besonders auch deswegen von Bedeutung, weil der Eisenoxalatentwickler alle Eigenschaften eines Hellichtentwicklers besitzt. Seine desensibilisierenden Eigenschaften muß man sicherlich den in der Lösung stets vorhandenen Spuren von Eisenoxydsalzen zuschreiben[1]), die vom Bromsilber adsorbiert werden und die durch den Überschuß des Oxydulsalzes in ihrer photochemischen Oxydationswirkung ebensowenig behindert werden wie die desensibilisierenden Farbstoffe durch das Sulfit und den gesamten Entwickler.

In der Arbeit von Caroll ist noch ein weiterer Gesichtspunkt von besonderem Interesse, der auf frühere einander widersprechende Angaben über den Herschel-Effekt zurückgeht. Caroll konnte bei seinen Spektralversuchen auch das nicht feststellen, was man in neuerer Zeit als Herschel-Effekt bezeichnet[2]), dessen reale Existenz auch an ungefärbten Trockenplatten aber von Villard, Millochau sowei von Schaum und Volmer nachgewiesen wurde. Zwar deutete der Verfasser den Herschel-Effekt in Übereinstimmung mit W. D. Bancroft als Solarisation im roten Lichte (a. a. O. S. 53), doch kann nicht bestritten werden, daß diese Solarisation im Rot unter Umständen relativ leichter eintritt als im Blauviolett. Aber für das Auftreten dieser Erscheinung sind gewisse Vorbedingungen in der Bromsilberschicht erforderlich, die noch nicht genügend geklärt sind. Der negative Befund von Caroll, dem offenbar nicht alle früheren Beobachtungen auf diesem Gebiete bekannt waren, zeigt abermals, wie sehr es hier auf die Versuchsbedingungen, bzw. das verwendete Plattenmaterial ankommt. Caroll ist der Ansicht, daß der Herschel-Effekt ausschließlich auf Platten vorkomme, die mit desensibili-

1) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung. S. 142

2) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 44. Dieses Buch S. 710.

sierenden Farbstoffen imprägniert sind. So weist er darauf hin, daß Waterhouse bei seinem bekannten Umkehrungseffekt Anilinblau, Millochau und Terenin aber den ausgesprochenen Desensibilisator Malachitgrün zur Aufnahme des (solarisierten) infraroten Spektrums verwendet haben.

Daß der Herschel-Effekt mit Desensibilisations-Erscheinungen in naher Beziehung steht, betont auch neuerdings Hans Arens[1]), nach dessen Ansicht der Herschel-Effekt eine Desensibilisationserscheinung durch KBr im roten Lichte ist. Arens findet nämlich, daß bei vollständigem Auswaschen der löslichen Bromsalze aus der Trockenplattenschicht ein Herschel-Effekt nicht mehr eintritt, daß das den Umkehrungseffekt bekanntlich unterstützende Bromsalz[2]) also eine conditio sine qua non ist. Andererseits definiert Arens die Desensibilisation als einen sensibilisierten Herschel-Effekt.

Herschel-Effekt und Desensibilisierung.

Im Anschluß an die oben S. 708 erwähnten Versuche von B. H. Caroll[3]) über die Ausbleichbilder auf vorbelichteten Bromsilberplatten mit Hilfe von Eisen- und Kupfersalzen machte ich die Beobachtung, daß gerade feinkörnige Bromsilberplatten unter bestimmten Bedingungen außerordentlich leicht den Herschel-Effekt geben, ohne daß irgendeine Imprägnierung oder Färbung stattgefunden hätte.

Da aus den verschiedenen und sich teilweise anscheinend widersprechenden Angaben der Literatur und zahlreichen eigenen Beobachtungen des Verfassers zu verschiedenen Zeiten hervorgeht, daß für das Zustandekommen des Herschel-Effektes die Art der Emulsion eine ausschlaggebende Rolle spielt, erwähne ich, daß ich die Vorschrift für diese (Diapositiv-) Emulsion in einem andern Zusammenhange[4]) mitgeteilt habe, nur ist der dort angegebene Zusatz von Jodkalium zu unterlassen. Die Emulsion wurde besonders gründlich (15 Stunden lang) gewaschen. Es war auch für die Wiedergabe des Herschel-Effektes auf diesen Platten ohne Einfluß, ob sie nochmals mit destilliertem Wasser nachgewaschen

1) Z. phys. Chem. 114 (1925), S. 379.
2) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, S. 47.
3) Journ. Phys. Chem. 29 (1925), S. 693.
4) Zeitschr. f. wissensch. Photogr. Bd. 23 (1925), S. 230. Dieses Buch S. 42.

wurden oder nicht; auswaschbares Bromsalz ist also keine Vorbedingung für das Auftreten des Effektes, wenn dieser auch bekanntlich[1]) durch überschüssiges Bromsalz beträchtlich unterstützt wird. Übrigens wirkt auch schwache Ansäuerung der Schicht günstig für das Zustandekommen des Herschel-Effektes (Baden in einprozentiger Zitronensäurelösung).

Bei der verwendeten Emulsion sprechen einige für das Auftreten und die Deutung des Herschel-Effektes günstige Faktoren mit. Zunächst fällt eine immerhin denkbare Komplikation durch das Jodsilber fort, das in allen hochempfindlichen Trockenplatten vorhanden ist. Ferner geben diese Platten den Herschel-Effekt unter Bedingungen, die den Unterschied gegenüber der normalen Solarisation besonders deutlich hervortreten lassen, da die erforderliche Belichtungszeit, wenigstens gegenüber der für die Solarisation der meisten handelsüblichen Platten erforderlichen auffallend kurz ist. Das gleichmäßig feine Korn trägt auch wohl dazu bei, daß nicht etwa Vorgänge an Körnern einer Größenklasse durch entgegengesetzt gerichtete an kleineren Körnern verdeckt werden, was sicherlich einer der Gründe ist, daß mehrere Beobachter den Herschel-Effekt bei gewöhnlichen Platten überhaupt nicht erzielen konnten[2]).

Die zur Einleitung des Herschel-Effektes erforderliche diffuse Vorbelichtung muß möglichst kurz dosiert sein, so daß nicht allzu starke Schwärzungen entstehen, deren Ausbleichung ungenügend ist und der Aufmerksamkeit entgehen kann; einige Vorversuche lassen hier leicht das Optimum erkennen. Wichtig ist es auch, mit einem ausgesprochenen Kornoberflächenentwickler zu arbeiten, der die an und für sich ja nie großen Bildkontraste beim Herschel-Effekt besser zum Ausdruck bringt als ein Rapidentwickler. Es wurde ein sehr stark KBr-haltiger Hydrochinonentwickler verwendet[3]).

Wurden nun die diffus vorbelichteten Platten unter Sensitometerskala und Rotfilter wie früher[4]) fünf Minuten lang belichtet, so entstanden deutliche Ausbleichbilder und es zeigten sich über-

1) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 47; H. Arens, Zeitschr. f. phys. Chem. 114 (1925), S. 379.

2) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, S. 51.

3) 200 Wasser, 25 Sulfit wfr., 10 Hydrochinon, 60 Pottasche, 2 KBr; zum Gebrauche auf das Fünffache verdünnen.

4) Photographische Industrie 1926, S. 54. Dieses Buch S. 699.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

raschenderweise ganz ähnliche Verhältnisse wie bei den Jodsilberausbleichschichten, abgesehen davon, daß der Herschel-Effekt immer nur ganz dünne Bilder liefert. Aber die Empfindlichkeit in bezug auf den Schwellenwert ist unerwartet hoch. So ließ sich bei gleicher Rotbelichtung der Herschel-Effekt bis 70° E.-H. ablesen, während eine (nicht vorbelichtete) Hauff-Extrarapid-Platte bei gleicher Hydrochinonentwicklung nur 30°, im Rapidentwickler aber auch nur 38° zeigte. Da die Diapositivplatte selbst überhaupt keinen Eindruck im Rotlichte gab, so ist die Rotsensibilisierung durch die Silberkeime auch in diesem Falle sehr hoch.

H. Arens (l. c.) nennt nun die Desensibilisierung einen sensibilisierten Herschel-Effekt. Zweifellos bestehen sehr nahe Zusammenhänge zwischen Herschel-Effekt und Desensibilisierung, wenn man auch über die Zweckmäßigkeit jener Definition von Arens wohl noch verschiedener Meinung sein kann. Zunächst ist zu beachten, daß der Herschel-Effekt ausschließlich im roten Lichte auftritt. Bezüglich des näheren Spektralbezirkes spielt wohl auch wieder die Art der Emulsion eine Rolle, denn die verschiedenen Autoren auf diesem Gebiete urteilen hier verschieden. So gibt M. Volmer[1]) an, daß der größte Teil des sichtbaren Rot keine ausbleichende Wirkung habe, daß vielmehr der Herschel-Effekt hauptsächlich durch infrarote Strahlen zustandekommt, während die sichtbaren roten Strahlen die „action continuatrice" im Sinne Edm. Becquerels bewirken. Dies war ja auch im allgemeinen den alten Forschern der Daguerreotyp- und der Kollodiumzeit bekannt. Indessen scheint doch schon aus den ältesten Beobachtungen auf diesem Gebiete hervorzugehen, daß die genau definierte Spektralregion hier nicht immer das Entscheidende ist. So zitiert Robert Hunt[2]) Versuche von Claudet, der durch die anscheinenden Widersprüche bei seinen Versuchen über die photographische Wirkung der langwelligen Strahlen mit denen von Becquerel geradezu verwirrt (puzzled) worden sei. Auch interessante Versuche von Draper werden a. a. O. von Hunt erzählt, aus denen die Abhängigkeit der verschiedenen Effekte (einmal „Fortsetzung", einmal Zerstörung des ersten Lichteindruckes durch rotes Licht) von nicht aufgeklärten Momenten hervorgeht. Draper spricht sogar den Verdacht aus, daß die Jahreszeit die Schuld an seinen wider-

1) M. Volmer, Dissertation, Leipzig 1910, S. 10.
2) R. Hunt, Researches on Light, London 1854, S. 362.

spruchsvollen Resultaten gehabt haben könne. Es ist aber wohl eher anzunehmen, daß unbewußte Kleinigkeiten in der Präparation des photographischen Materials auch schon zu damaliger Zeit eine ähnlich große, wenn nicht noch viel größere Rolle gespielt haben, wie wir sie von den Trockenplatten her gerade bei derartigen abnormen Effekten kennen [1]).

Immerhin erhält man auf den von mir angegebenen Platten den Herschel-Effekt sehr gut bei der beschriebenen einfachen Versuchsanordnung ohne Spektrum, die den Vorteil hat, daß sie eine skalenmäßig abgestufte Belichtung leichter zuläßt als spektrale Untersuchungen. Jedenfalls tritt aber der Herschel-Effekt nicht unter andern als roten Filtern auf, was an den oben benutzten Platten noch ausdrücklich wieder bestätigt wurde.

Färbt man nun diese Platten nach der diffusen Vorbelichtung z. B. mit Phenosafranin, am besten mit Zusatz von KBr, an, so wird allerdings der Herschel-Effekt insofern „sensibilisiert", als nun eine ganz intensive Ausbleichung auch nach stärkeren Vorbelichtungen erfolgt, die zu normal kopierbaren Bildern führt, während der normale Herschel-Effekt auch unter günstigsten Bedingungen nur eine geringe Aufhellung der ursprünglichen Schwärzung bewirkt, die auch mit steigender Rotbelichtung in ihrer Stärke nicht mehr zunimmt. Die mit Safranin imprägnierte Platte reagiert nun aber nicht nur auf das rote, sondern auch auf das Licht aller anderen Spektralregionen und zwar überall mit vollständiger Ausbleichung. Die Ausbleichung im weißen Lichte wurde oben S. 706 kurvenmäßig dargestellt.

1) Es ist interessant, daß feinkörnige Jodsilbergelatineplatten unter denselben Bedingungen, die auf den vorbelichteten Bromsilberschichten den Herschel-Effekt gaben, eine weitgehende action continuatrice im Sinne Becquerels zeigten. Da es auch hierbei wieder sehr auf das Material ankommen wird, erwähne ich kurz die einfache Herstellung der hierbei verwendeten fast kornlosen Jodsilberemulsion. Zu 150 ccm 10proz. Gelatinelösung wurden 50 ccm 10proz. IK-Lösung und dann bei 45° der Lösungen 49 ccm 10proz. Silberlösung rasch zugegeben, ½ Stunde bei Zimmertemperatur stehen gelassen, zum Erstarren gebracht, gründlich gewaschen usw. Nicht nur unter dem zu den im vorstehenden beschriebenen Versuchen benutzten Rotfilter (nach E. Königs Vorschrift in „Farbenphotogr.", 4. Aufl., Berlin 1921, S. 99), sondern auch unter dem S. 715 erwähnten strengen Rotfilter machte das Licht mehrere (5 bzw. 3) Felder der latenten Chapman Jones-Skala mehr entwickelbar als ohne diese Nachbelichtung. Für die Belichtung unter der Skala waren 3—5 Min. diffusen Tageslichtes, für die diffuse Nachbelichtung unter dem helleren Rotfilter 5, unter dem strengen Filter 20 Min. Sonnenlicht erforderlich; Entwicklung im sauren Metol-Silberverstärker.

Offenbar liegen sowohl beim Herschel-Effekt auf reinem Bromsilber wie bei der durch Desensibilisatoren so stark geförderten Umkehrung des photographischen Prozesses ganz analoge Verhältnisse vor wie bei der Ausbleichung der diffus vorbelichteten und dann mit Jodkalium in Jodsilber übergeführten Ausbleichschichten, die den Gegenstand vorhergehender Untersuchungen bildeten.

Auch bei der ersten Belichtung der reinen Bromsilberplatte bleibt Brom adsorbiert zurück, und unter dem Einfluß der roten Strahlen findet eine Regression des Vorganges statt: es wird Bromsilber wieder zurückgebildet. Diese naheliegende Deutung des Herschel-Effektes stammt schon von den alten Daguerreotypisten [1]) und wurde auch von mir a. a. O. vertreten. Auch M. Volmer (l. c.) tritt für die alte Draper-Claudetsche Erklärung des Herschel-Effektes als einer Regression des primären Prozesses im langwelligen Lichte ein und beschreibt (S. 37) interessante eigene Versuche über die Einwirkung des Lichtes auf den Verlauf der Reaktion $Ag + Br = AgBr$. Er findet zwar bei seiner Versuchsanordnung, daß rotes Licht weniger wirksam ist als blaues, betont aber mit Recht folgendes:

„Es möge erwähnt sein, daß wir die Erscheinung des Herschel-Effektes nicht als eine besondere Wirkung des roten Lichtes aufzufassen haben, die auf etwas prinzipiell anderem beruhe als die Wirkung der übrigen Strahlen. Es braucht hier nur die beschleunigende Wirkung, obgleich selbst sehr gering, die zersetzende zu überwiegen."

Ähnlich hat sich übrigens auch schon Abney [2]) über die „oxydierenden" und die „reduzierenden" Strahlen geäußert.

Auch H. Arens (l. c.) faßt den Herschel-Effekt als eine Wiedervereinigung adsorbiert bleibender Bromionen mit dem Silber des latenten Bildes unter dem Einflusse der roten Strahlen auf. Nun ist nach den Untersuchungen des Verfassers auch die Umkehrung vorbelichteter Platten unter dem Einfluß von Desensibilisatoren als eine durch die vorwiegend oxydierenden [3]) Farbstoffe unterstützte Regression und Oxydation von Silber anzusehen; es besteht also

---

1) Siehe meine Literaturzusammenstellung Phot. Korr. 1909, S. 582.

2) Phot. Korr. a. a. O., S. 582.

3) Es darf nicht übersehen werden, daß auch ganz ausgesprochene Sensibilisatoren, wie Zyaninfarbstoffe, in Gegenwart von KBr nicht nur stark desensibilisierend wirken (Lüppo-Cramer, Der Photograph 1923, Nr. 16; „Camera" (Luzern) 1922 Nr. 11), sondern auch die Bildumkehrung und in Sonderheit auch den Herschel-Effekt in hohem Grade unterstützen können.

zweifellos eine große Verwandtschaft zwischen den beiden Phänomenen und damit auch zu der Grunderscheinung der Desensibilisation selbst.

Die verhältnismäßig hohe Empfindlichkeit der im vorstehenden benutzten Platte gegenüber dem Herschel-Effekt tritt noch wesentlich stärker hervor, wenn man ein strengeres Rotfilter anwendet. Es wurden zwei übereinander gelegte mit dem Höchster „Rot für Dunkelkammerbeleuchtung" gefärbte Gelatineschichten mit einer doppelten Blauscheibe kombiniert, wie sie E. König[1]) mit Kristallviolett und Methylenblau herzustellen empfiehlt, damit nur die äußersten roten Strahlen passieren. Die Belichtungszeit mußte hierbei auf das 4fache gegenüber der für die gewöhnliche Rotscheibe erhöht werden.

Bei einem Vergleiche mit der (natürlich nicht vorbelichteten) Hauff-Extrarapidplatte gab die vorbelichtete Diapositivplatte 106° E. H., während die Hauffplatte nur schwach 20° erkennen ließ. Interessant ist, daß unter den angegebenen Umständen die „Herschel-Platte" sogar um 6° E. H. empfindlicher war als eine mit dem besten Rotsensibilisator Dizyanin sensibilisierte Platte derselben Emulsion. Bei dem einfachen Rotfilter war es noch umgekehrt: die Dizyaninplatte war um 20° empfindlicher als die „Herschel-Platte." Bei hochempfindlichen Ausgangsplatten zeigte sich allerdings die Dizyaninplatte enorm überlegen.

Erwähnenswert ist der besonders nach den Angaben von Caroll (s. S. 708) unerwartete Befund, daß die nach der Vorbelichtung mit Brillantgrün +KBr imprägnierte Platte ein ungleich viel besseres Ausbleichbild unter dem helleren Rotfilter, ja auch unter dem Blaufilter allein, wie ganz ohne Filter ergab als unter dem strengen Rotfilter. Ähnlich verhielt sich Phenosafranin, aber auch einige andere weiter im Rot absorbierende Desensibilisatoren.

Abb. 97 stellt einen Herschel-Effekt auf ungefärbter vorbelichteter Platte unter dem strengen Rotfilter als Duplikatnegativ dar. Außer einer Verstärkung der Originalplatte durch gewöhnlichen Quecksilberverstärker wurden keine besonderen Manipulationen bei dieser Reproduktion vorgenommen. Die Skala (Chapman Jones-Tester) zeigt sehr instruktiv die für den Herschel-Effekt charakte-

1) E. König, Farbenphotographie, 4. Aufl. Berlin 1921, S. 99.

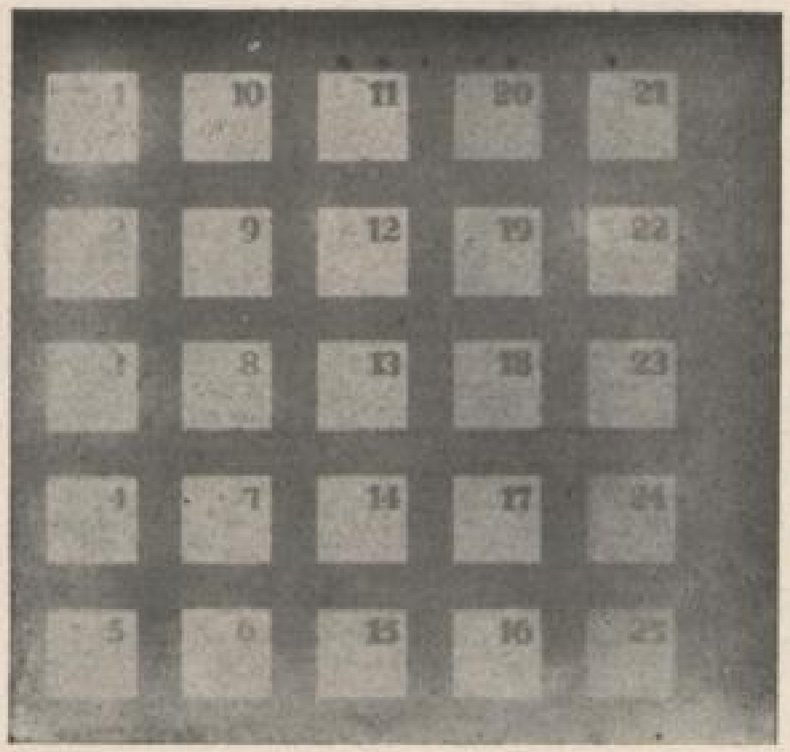


Abb. 97.
Herschel-Effekt.

ristische sehr „flaue“ Gradation: die am stärksten belichteten Felder sind nicht wesentlich stärker ausgebleicht als die schwächer belichteten.

Nicht ohne Interesse ist auch, daß die bis zum Eintritt des Herschel-Effektes latent ausgebleichte Schicht bei einer erneuten Belichtung im weißen Lichte um durchschnittlich 12° E.-H. empfindlicher war als die Ausgangsplatte.

Der Herschel-Effekt wurde anscheinend bisher ausschließlich in der Weise studiert, daß man eine diffus vorbelichtete Platte dem roten Lichte aussetzte. Da aber, wie wir oben gesehen haben, der Grad der Vorbelichtung von wesentlicher Bedeutung für den Eintritt der Umkehrung überhaupt ist, so lag es nahe, die Versuchsanordnung so zu gestalten, daß man, umgekehrt wie bisher, eine latente Schwärzungsskala durch diffuses rotes Licht ausbleichen ließ. In der Tat bietet nun diese Zerstörung des latenten Bildes durch die roten Strahlen unzweifelhafte experimentelle Vorteile.

Es wurden zunächst wieder die oben erwähnten Diapositivplatten unter der Eder-Hecht-Skala belichtet und dann jeweils eine Platte unter rotem Filter diffus nachbelichtet und dann neben der nicht nachbelichteten Kontrollplatte entwikkelt. Man kann dann die Zerstörung des latenten Bildes auch zahlenmäßig verfolgen. Bei meiner

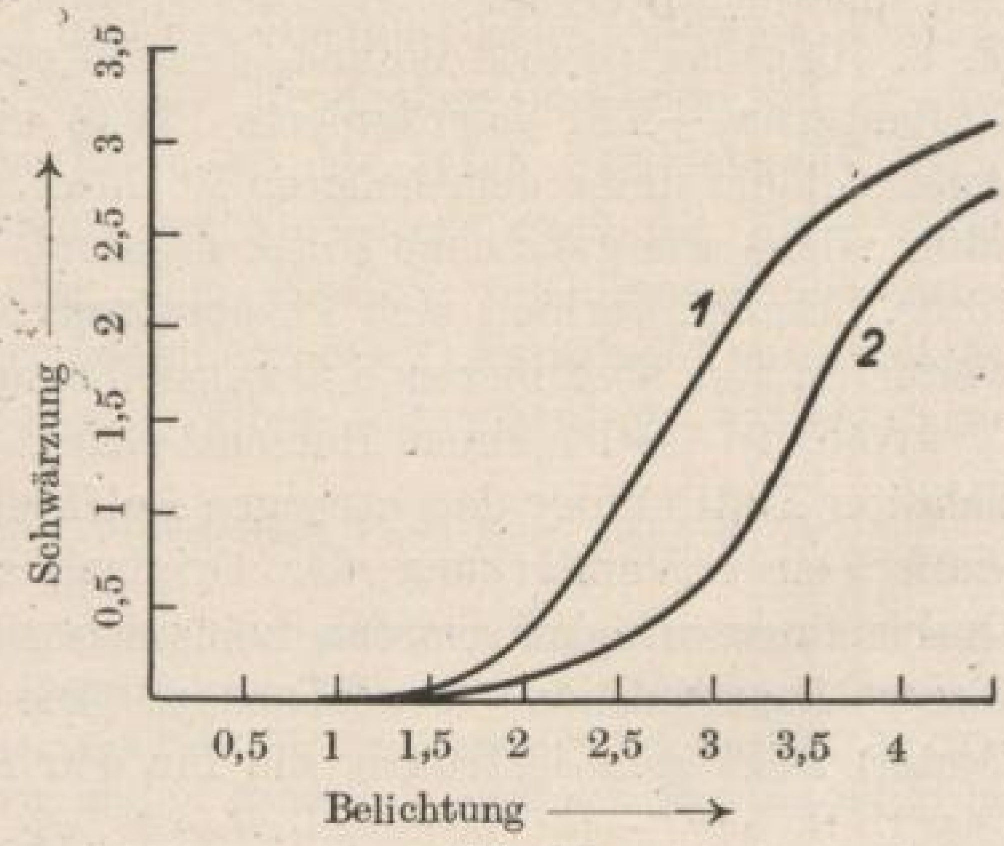


Abb. 98.

oben beschriebenen Versuchsanordnung war nach 20 Minuten langer Nachbelichtung unter dem dichten roten Filter (nach E. König hergestellt) das latente Bild um 8—10°, nach 2 Stunden um 20° abgeschwächt worden.

Abb. 98 stellt den Verlauf dieser Art von Abschwächung des latenten Bildes nach $2^1/_2$ Stunden langer Rotbelichtung densographisch dar, Kurve 1 ursprüngliche, 2 durch Rotlicht abgeschwächte Platte.

Auch die durch desensibilisierende Farbstoffe unterstützte Ausbleichung durch erneute Belichtung läßt sich wesentlich leichter verfolgen, wenn man die Platten zuerst skalenmäßig vorbelichtet und den latenten Eindruck alsdann ausbleichen läßt. Es zeigte sich hierbei folgendes.

Während zur Erzielung einer intensiven Ausbleichung im weißen Lichte stets die Gegenwart von KBr sich als notwendig erwies, genügt für die oxydative Wirkung der weniger brechbaren Lichtstrahlen die Imprägnierung mit den Farbstoffen allein, um eine weitgehende Zerstörung des latenten Bildes zu erzielen. Unter diesen Verhältnisse wird sogar auch bei hochgereiften Emulsionen das latente Bild auf einer hiernach mit Desensibilisatoren imprägnierten Schicht durch rotes Licht zerstört.

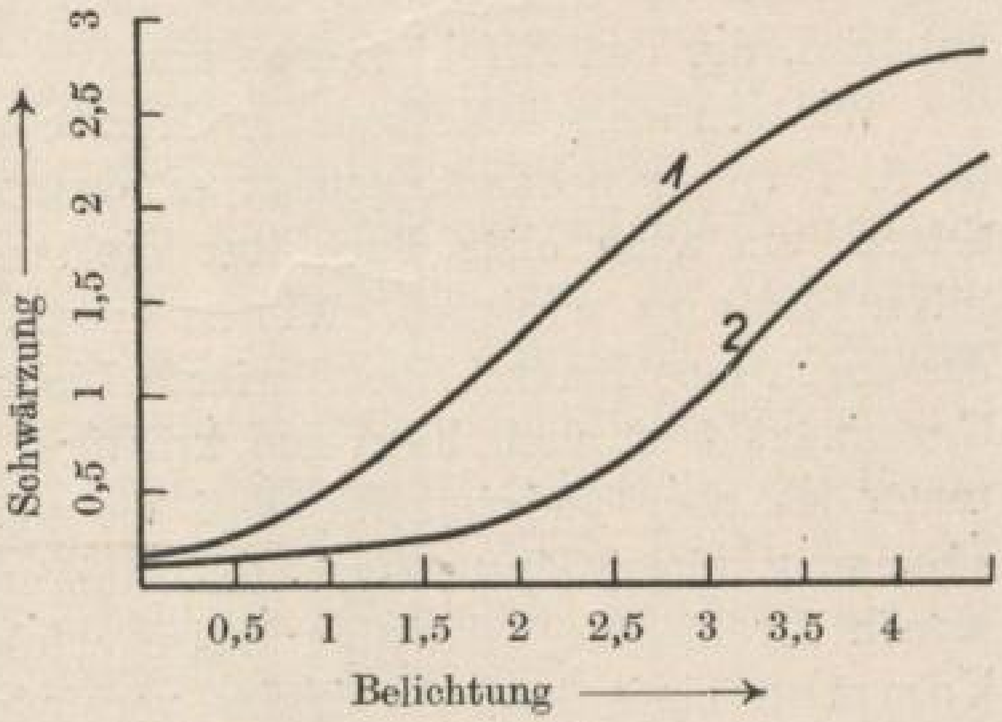


Abb. 99.

Abb. 99 zeigt eine solche zerstörende Wirkung des hellen Rotlichtes (s. S. 699) auf das latente Bild einer hochempfindlichen Platte. Die Platten wurden zuerst unter dem Goldbergkeil belichtet, dann beide in Phenosafraninlösung 1:10000 gebadet und nach dem Trocknen die eine (Kurve 2) 5 Minuten lang unter der hellen Rotscheibe belichtet. Die Entwicklung kann in jedem Rapidentwickler vorgenommen werden. Die photochemische Zerstörung des latenten Bildes ließ sich bei manchen Plattensorten bis zu annähernd 30° E.-H. beziffern. Durch KBr-Zusatz wird auch dieser Effekt noch bedeutend vergrößert, durch Sulfit dagegen stark beeinträchtigt.

Bei hochempfindlichen Emulsionen scheint unbedingt rotes Licht erforderlich zu sein, um auch ohne KBr diesen Abschwächungseffekt zu erreichen, dagegen genügten bei Diapositivplatten auch rein gelbe Filter, um starke Ausbleichungen des Bildes einzuleiten. Ähnlich wie Phenosafranin wirkte auch Pinakryptolgrün und, was wegen des Mangels einer ausgesprochenen optischen Absorption vielleicht nicht unwichtig hervorzuheben ist, auch das fast farblose Pinakryptolgelb.

In keinem Falle trat aber eine nennenswerte Zerstörung des latenten Bildes auf den mit den Farbstoffen imprägnierten vorbelichteten Platten unter blauen Filtern oder ohne Filter ein. Es wurde bei diesen Versuchen die diffuse Nachbelichtung stets so lange variiert, daß gerade eben noch kein wesentlicher Schleier entstand, der den Effekt stören kann.

Wie von meiner Methode der Herstellung von Duplikatnegativen (s. S. 707) her bekannt, genügt es, dem Desensibilisator KBr zuzusetzen, um auch ohne Farbfilter die Ausbleichung der vorbelichteten Platte zu erreichen. Wie zu erwarten war, verhält sich auch das durch eine Blauscheibe filtrierte Licht wie weißes, d. h. in KBr-Gegenwart trat auch hier eine kräftige Ausbleichung ein. Zu betonen ist aber andererseits, daß die eigentliche Desensibilisierung einer Platte durch Safranin usw. auch gegenüber den blauen Strahlen in bekannter Weise erfolgt. Die das Zustandekommen eines latenten Bildes verhindernde oxydative Wirkung der Farbstoffe ist also auch bei den blauen Strahlen ausreichend, während zum Ausbleichen eines bereits vorhandenen latenten Bildes unter gleichen Verhältnissen die relativ stärker „oxydierenden“ weniger brechbaren Strahlen oder aber der Zusatz von Bromsalz erforderlich sind.

Man vergleiche hierzu auch eine Abhandlung des Verfassers: „Spektrale Verhältnisse bei der Desensibilisierung,“ Phot. Ind. 1923, Nr. 3/4.

Einige weitere willkürlich herausgegriffene Desensibilisatoren wurden noch an Diapositivplatten versucht. Die bildzerstörende 5 Minuten lang dauernde Wirkung des roten Lichtes war bei Phenosafranin, Tetramethylsafranin und Brillantrhodulinrot 16—18° E.-H., Kristallviolett und Nilblau 14°, Fuchsin 12°, Malachitgrün 10°. (Kontrollplatte nach der ersten Belichtung auch mit den Farbstoffen imprägniert, aber ohne nachfolgende Rotbelichtung.)

Zum Vergleiche mit der bildzerstörenden Wirkung des roten Lichtes ohne Farbstoff (zur Ausschaltung einer etwaigen Wirkung des Farbstoffes ohne Belichtung)

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

wurden auch latente Bilder auf Diapositivplatten einerseits ohne, andererseits mit Farbstoff 5 Minuten lang unter dem Rotfilter belichtet. Die bildzerstörende Wirkung des bloßen Herschel-Effektes, d. h. ohne Farbstoff, betrug bei dieser Belichtungszeit nur 4—6° und wurde durch die Farbstoffe in folgender Weise erhöht: Phenosafranin 18°, Pinakryptolgrün 12°, Pinakryptolgelb 14°.

Die sich immer mehr bestätigende Tatsache, daß die Desensibilisatoren eine starke photochemische Oxydationswirkung ausüben, scheint mir auch gegen die Richtigkeit der Deutung des Desensibilisierungsvorganges von G. Kögel und A. Steigmann[1]) zu sprechen, wonach die Wirkung eines Desensibilisators darin bestehen soll, daß er den für die photochemische Reduktion des Halogensilbers erforderlichen Wasserstoff gewissermaßen „wegschnappt", so daß für das Bromsilber zunächst kein Wasserstoff mehr übrig bleibt.

Solarisation und Desensibilisierung.

Nach den im vorstehenden niedergelegten Erfahrungen über die leichte und sichere Reproduzierbarkeit des Herschel-Effektes auf bestimmten reinen Bromsilberplatten mit gleichmäßig feinem Korn lag es nahe, diese Schichten auch einer Prüfung auf den Zusammenhang zwischen der gewöhnlichen Solarisation und der Desensibilisierung zu unterziehen. Denn der Herschel-Effekt ist ja offenbar nur ein Spezialfall der Solarisation, dessen Eigenart darauf zurückzuführen ist, daß die bei der photochemischen Zersetzung des Bromsilbers auftretenden progressiven und regressiven Reaktionen im roten Lichte eher in einen Gleichgewichtszustand gelangen als bei der Belichtung mit den kürzerwelligen Strahlen[2]).

Der Herschel-Effekt entgeht besonders deshalb manchmal leicht der Beobachtung[3]), weil die gewöhnlichen hochempfindlichen Platten des Handels ein Konglomerat von Körnern sehr verschiedener Struktur, Größe und Empfindlichkeit darstellen. Aber auch das mehr oder weniger markante Auftreten der gewöhnlichen Solarisation ist bekanntlich in hohem Grade von der Plattensorte abhängig. Im allgemeinen nimmt man an, daß hochempfindliche Platten besonders leicht solarisieren. Das ist aber durchaus nicht allgemein zutreffend, wie die Beispiele der feinkörnigen Bromsilber*kollodium*trockenplatten[4]) und der aus peptisiertem Bromsilbergel[5]) zeigen.

---

1) Phot. Ind. 1925, Nr. 42, 43, 51; Zeitschr. wiss. Phot. Bd. 24 (1926), 1, 18; Dieses Buch S. 726.

2) Lüppo-Cramer, Das latente Bild, Halle 1911, S. 44.

3) Siehe z. B. B. H. Caroll, Journ. Phys. Chem. **29** (1925), S. 693 u. f.

4) Lüppo-Cramer, Koll.-Zeitschr. Bd. XVI (1915), S. 160.

5) Lüppo-Cramer, Phot. Korr. 1019, S. 443; E. Stenger, ebenda, S. 445.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Auch die Art der Entwicklung trägt unter Umständen in hohem Grade dazu bei, Solarisationserscheinungen mehr oder weniger ausgeprägt hervortreten zu lassen[1]).

Es war nun aus früheren Untersuchungen des Verfassers auch bekannt[2]), und ist auch von Caroll a. a. O. bestätigt worden, daß die Herstellung von Ausbleichbildern auf vorbelichteten Bromsilberschichten unter Mitwirkung von Desensibilisatoren gerade bei feinkörnigen (Diapositiv-) Platten besonders glatt verläuft, so zwar, daß man diese Reaktion sogar praktisch zur Herstellung von Duplikatnegativen verwenden kann[3]). Hochempfindliche Platten bewähren sich hierbei, wenigstens soweit ich sie untersucht habe, viel weniger gut, weil auf diesen leicht Zwittergebilde von Negativ und Positiv entstehen, was man wohl darauf zurückführen darf, daß der Desensibilisator nur an der Kornoberfläche wirken kann, die photochemische Zersetzung des Bromsilbers in ihrem vorgerückteren Stadium aber auch in tiefer liegenden Schichten des einzelnen Kornes vor sich geht, was dann bei der Entwicklung eine partielle Verdeckung der ursprünglichen Ausbleichreaktion zur Folge haben kann.

Es zeigte sich nun, daß man auch auf den in ihrer Herstellungsart früher beschriebenen Diapositivplatten die gewöhnliche Solarisation in befriedigender Weise zum Ausdruck bringen kann, so daß eine Deutung des Zusammenhanges zwischen Solarisation und der durch Desensibilisatoren bei ihnen so glatt erfolgenden Ausbleichung ermöglicht wird.

Nun schafft allerdings die Desensibilisierung insofern eine Komplikation für die Deutung ihres Einflusses auf die Solarisation, als die „Anfangs"-Empfindlichkeit der Platte durch die Anfärbung enorm herabgesetzt wird und die Umkehrung des Bildes daher nicht ohne weiteres mit den Erscheinungen auf der ungefärbten Platte in Vergleich gestellt werden kann. Dieser Schwierigkeit geht man aber leicht dadurch aus dem Wege, daß man beide Vergleichsplatten zunächst wieder einer diffusen Vorbelichtung unterwirft, von jedem Vergleichspaare nur eine desensibilisiert und dann beide einer starken solarisierenden Belichtung aussetzt. Die Vorbelich-

1) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1917, Nr. 37.

2) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung bei hellem Lichte. II. Aufl. Leipzig 1922, S. 136.

3) Lüppo-Cramer, Die Photographie, Stäfa-Zürich 1922, S. 219; s. auch Phot. Ind. 1926, Nr. 4.

tung muß hier aber wesentlich länger bemessen werden als für den Herschel-Effekt, am besten ist eine 5- bis 6fach längere Belichtungszeit, so daß sie bei gewöhnlicher Entwicklung zum Maximum der Schwärzung führen würde. Die Hervorrufung erfolgt auch hier zweckmäßig in dem früher angegebenen stark KBr-haltigen Hydrochinonentwickler, wobei zu bemerken ist, daß die desensibilisierte Platte infolge der Entwicklungsbeschleunigung des Hydrochinons durch den Farbstoff[1]) erheblich rascher entwickelt wird als die ungefärbte Platte.

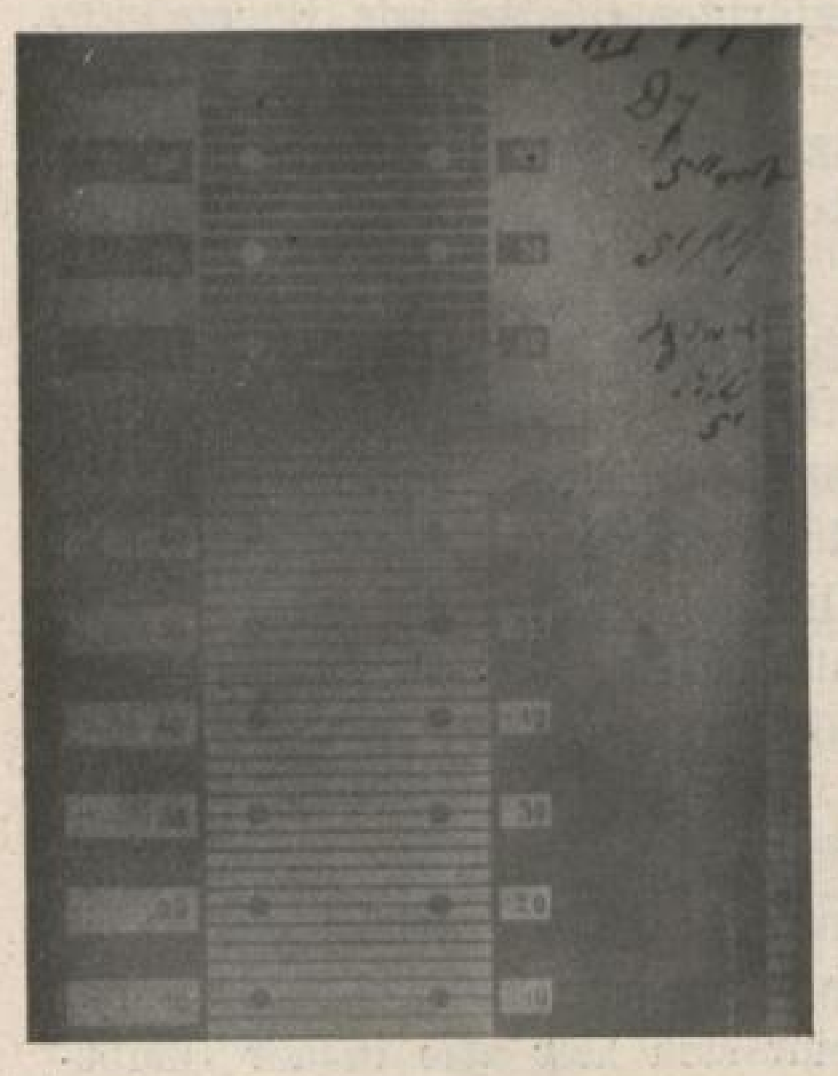


Abb. 100.

Solarisation ohne Imprägnierung.

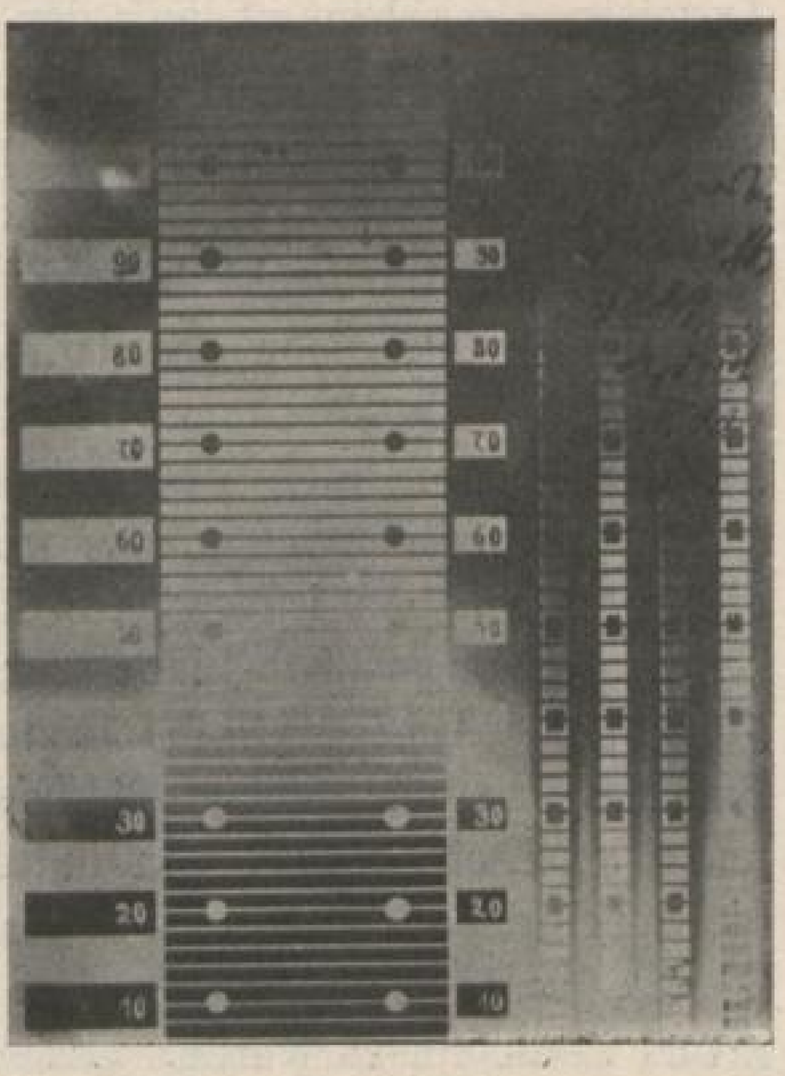


Abb. 101.

Solarisation nach der Imprägnierung mit Phenosafranin + KBr.

Die beigegebenen Abbildungen 100 und 101 (Duplikatnegative stellen einen solchen Vergleich dar: Abb. 100 ungefärbt, Abb. 101 mit Phenosafranin + KBr (nach der Vorbelichtung) imprägniert, beide nach 5 Minuten langer Nachbelichtung unter den Skalen in hellem Tageslichte.

Man sieht, daß die ungefärbte Platte bis ungefähr 70° E.-H. solarisiert ist, während auf der imprägnierten die Umkehrung von etwa 50° bis zum Ende der Skala reicht bei gleichzeitiger beträcht-

1) Negativentwicklung usw. S. 101.

licher Erhöhung der Intensität des Ausbleicheffektes. Auch die gewöhnliche Solarisation wird also durch die Imprägnierung der Platte mit Desensibilisator + KBr unterstützt und verhält sich somit im Prinzip ganz wie der Herschel-Effekt. Die optische Sensibilisierung tritt in ganz analoger Weise ein wie bei den Jodsilberausbleichschichten[1]). Auf der ungefärbten Platte tritt der spezielle Herschel-Effekt nicht in erkennbarem Grade auf, offenbar weil hierfür die erste Belichtung schon zu weitgehend war.

Schwierigkeiten macht wohl noch die einwandfreie Deutung der „zweiten Umkehrung" auf der gefärbten Platte von 0° bis 40°. Ein entsprechendes Stadium ist auf der ungefärbten Platte nicht vorhanden, die analoge Erscheinung wurde aber bei einer früheren Untersuchung auch auf vorbelichteten und dann gefärbten Jodsilberschichten beobachtet[2]).

Im Verfolge der oben mitgeteilten Befunde erschien es mir interessant, die Wirkung des Rotlichtes auf skalenmäßig vorbelichtete Platten auch einmal in Gegenwart des stark oxydierenden Chinons zu versuchen. Es wurde vorausgesetzt, daß das Chinon die zerstörende Wirkung des Rotlichtes unterstützen würde. Es wurden Bromsilber-Diapositivplatten unter Eder-Hecht-Skalen belichtet, in wässriger Chinonlösung 1:1000 gebadet und getrocknet. Bei der darauffolgenden diffusen Belichtung unter Rot-, Orange- und Gelbfiltern zeigte sich indessen das Gegenteil des erwarteten: die durch das Chinon stark abgeschwächte Skala erschien um 20 bis 30° E.-H. verlängert, ohne daß der vorher unbelichtete Bildgrund verschleiert wurde. Es scheint sich hier also in der Hauptsache um eine optische Sensibilisierung durch die bei der ersten Belichtung entstandenen und vom Chinon nicht zerstörten Silberkeime zu handeln. Auch wenn die Platten mit der salzsauren Lösung von p-Phenylendiamin (s. S. 333) behandelt und dann gründlich gewaschen wurden, trat diese Rotempfindlichkeit auf. Eindeutigere Resultate als diese Agenzien, denen man eigene Nebenwirkungen zuschreiben könnte, gibt die Chromsäure, die man mit Sicherheit restlos entfernen kann. Diapositivplatten wurden unter Skalen reichlich belichtet, dann in bekannter Weise mit Chromsäuremischung entsilbert und ausgewaschen. Wurden sie dann diffus unter roten, oder auch orangen und gelben Filtern belichtet,

1) Phot. Ind. 1925, Nr. 24, 1926, Nr. 4.

2) Lüppo-Cramer, Negativentwicklung usw. S. 155.

so erschien bei der Entwicklung ein großer Teil der ursprünglichen Skala auf völlig klarem Grunde wieder. Eine meiner Platten lieferte nach der Rotbelichtung über 60° E.-H., während auf der sonst ebenso behandelten aber nicht nachher rotbelichteten Kontrollplatte in normaler Entwicklungsdauer keine Spur von Bild sich entwickelte. Bei einer Nachbelichtung in weißem oder blauem Lichte trat die Skala dagegen umgekehrt, hell auf dunklem Grunde, hervor. Hier liegt natürlich die Albertsche (s. S. 349) Umkehrung vor. Das Photobromid ist also weniger weißempfindlich als das ursprüngliche Bromsilber, aber enorm viel farbenempfindlicher.

Lumière und Seyewetz[1]) sind der Ansicht, daß die Oxydationstheorie der Desensibilisierung nicht zutreffe, da sie gezeigt hätten, daß das Phenosafranin aus der Schicht ausgewaschen werden könne und damit die Desensibilisierung ebenfalls beseitigt werde. Sie schließen aus der Tatsache, daß das Safranin keine beständige Verbindung mit dem Bromsilber bildet, daß es einen weniger lichtempfindlichen Adsorptionskomplex mit dem Bromsilber bilde, der langsam durch das Wasser wieder zerstört werde. Da die Sensibilisierung des Bromsilbers durch das Wasser nicht aufgehoben werde, so sei eben die Desensibilisierung eine ganz andere Erscheinung als jene.

Hierzu möchte ich folgendes bemerken. Zunächst sind sich die verschiedenen Autoren auf diesem Gebiete nicht darüber einig, ob denn die Desensibilisierung durch den Waschprozeß wirklich ganz verloren geht, wie dies Lumière und Seyewetz angeben. Ich schrieb über diesen Gegenstand 1922 folgendes [2]):

„Für das Arbeiten mit Vorbädern ist die Kenntnis der Tatsache nicht ohne Bedeutung, daß beim Auswaschen der Platten die Desensibilisierung zwar zum Teil, aber durchaus nicht ganz verloren geht. Eine Anzahl Platten wurde in Phenosafraninlösung 1 : 20 000 gebadet und dann bzw. 1, 2, 3, 4 und schließlich 20 Stunden lang gewaschen. Die Platten wurden dann alle getrocknet und neben einer gefärbten, aber nicht gewaschenen, sowie einer ungefärbten Kontrollplatte sensitometrisch geprüft. Eine starke Abnahme der ursprünglichen Desensibilisierung war nach einer Stunde eingetreten, sie hielt sich dann aber praktisch ziemlich konstant und die 20 Stunden lang gewaschene Schicht zeigte immer noch eine Empfindlichkeitsverringerung von 5—6° der Chapman-Jones-Skala gegenüber der ursprünglichen Platte. Man braucht also immerhin nicht zu befürchten, daß etwa die desensibilisierte Platte innerhalb der beim Entwickeln praktisch in Frage kommenden Zeit ihre Empfindlichkeit wieder gewinnen und deshalb bei gelbem Lichte wieder schleiern könnte."

---

1) A. Seyewetz, Bullet. de la Soc. Chim. de France; Sonderdruck: „Le Role des matières colorantes dans les Progrès de la Photographie" 1925, S. 11.

2) Negativentwicklung bei hellem Lichte, II. Aufl. Leipzig (Ed. Liesegangs Verlag) 1922, S. 63.

A. Hübl[1]) stellte eingehende Versuche über Badedauer usw. bei der Desensibilisierung an und versuchte auch die Auswässerung der betr. Farbstoffe. Er schreibt u. a.: .... „denn bringt man eine mit Pinakryptolgelb desensibilisierte Platte, für die D = 2000 gefunden wurde, in eine größere Menge Wasser, so zeigt sie nach 48 Stunden D = 50, ihre Empfindlichkeit ist also auf das 40fache gestiegen. Bei Verwendung von Phenosafranin ist allerdings eine so bedeutende Verringerung der Desensibilisierung durch Auswässern nicht zu erzielen, weil der Farbstoff reichlich an das Bromsilber anfällt und sich durch Wässern nur unvollkommen entfernen läßt. Die Empfindlichkeit von mit Phenosafranin desensibilisierten Platten wird daher nur auf etwa das dreifache erhöht."

Das Forschungslaboratorium der Pathé-Cinéma-Gesellschaft teilte auf dem Pariser Internationalen Kongreß für Photographie[2]) ausführliche Untersuchungen über den Einfluß des Wässerns auf die Wirkung der Desensibilisatoren mit, woraus folgendes zitiert werden möge. Bei Pinakryptolgrün fanden die Autoren, daß selbst nach 2stündigem Wässern die Empfindlichkeit der desensibilisierten Platte viel geringer ist als die der nicht behandelten Schicht. Die sehr kräftige Desensibilisierung wird während der ersten Minuten allmählich verringert, bleibt dann aber konstant und ist immer noch sehr groß. Die Ergebnisse mit Phenosafranin sind sehr verschieden von denen mit Pinakryptolgrün. Die am Anfang sehr kräftige Desensibilisierung, die fast so groß war wie die durch Pinagrün, nimmt schnell ab, und nahezu proportional mit der Wässerungszeit wird eine verhältnismäßig hohe Empfindlichkeit wieder hergestellt. Nach 2 Stunden betrug die Empfindlichkeit ein Drittel der ursprünglichen und man könnte nach den genannten Autoren annehmen, daß bei weiter fortgesetzter Wässerung die Empfindlichkeit noch weiter zunehmen würde. Es zeigte sich aber bei diesen Versuchen, daß eine längere Wässerung undurchführbar war, weil „nach dieser Zeit in fast allen Fällen eine Verringerung der Empfindlichkeit beobachtet werden konnte, die wahrscheinlich eine Folge der Einwirkung des Wassers oder von Verunreinigungen, die dasselbe enthielt, auf die Gelatineschicht war."

Die zuletzt von Pathé-Cinéma angeführte eigentümliche Komplikation zeigt, daß auch bei diesen Versuchen noch nicht genügend geklärte Verhältnisse mitspielen können, die den Widerspruch zu den Befunden von Lüppo-Cramer, und besonders zu denen von Hübl zur Folge haben.

Aber selbst wenn die Angabe von Lumière und Seyewetz allgemein zutreffend wäre, daß jeder Desensibilisator seine Wirksamkeit durch langes Auswaschen wenn auch vollkommen verlöre, so vermag ich darin doch in keiner Weise ein Argument gegen die Oxydationstheorie der Desensibilisierung zu erblicken.

Es ist ja zweifellos zutreffend, daß die optische Sensibilisierung von einer außerordentlich geringen Menge von Farbstoff bewirkt wird und daß eine wesentliche Erhöhung über die üblichen Konzentrationen der Farbbäder hinaus die Sensibilisierung nicht steigert, sondern beeinträchtigt. Andererseits steigt die Desensibilisierung mit der Konzentration in hohem Grade, sie ist nach den Untersuchungen von Hübl a. a. O.

1) Phot. Rundschau 1925, S. 237.
2) Zitiert nach Phot. Industrie 1925, S. 786.

sogar proportional der von der Schicht aufgenommenen Farbstoffmenge. Wäscht man daher eine sensibilisierte Platte aus, so bleibt immer noch genügend Farbstoff unauswaschbar adsorbiert im Bromsilber zurück, die ausreichend ist, um die optische Resonanz (J. M. Eder) auf die betr. Spektralzonen zu erhalten. Auf die Allgemeinempfindlichkeit hat der optische Sensibilisator, von Ausnahmefällen abgesehen, keinen Einfluß. Die enorme Wirkung der desensibilisierenden Farbstoffe gerade auf die Allgemeinempfindlichkeit des Bromsilbers, gegenüber der die Resonanzwirkung wiederum nur in Ausnahmefällen in die Erscheinung tritt, beweist nun allerdings, daß die Desensibilisierung auf etwas grundsätzlich anderem beruht als die optische Sensibilisierung. Das setzt aber auch meine Oxydationstheorie voraus, die nicht eine bloße Resonanzwirkung des Farbstoffes, sondern eine chemische, oxydative Wirkung auf das Silber des latenten Bildes in statu naszendi annimmt. Ob die Adsorptionsverbindung des Farbstoffes mit dem Bromsilber mehr oder weniger beständig gegen das Auswaschen ist, dürfte hierbei ohne entscheidende Bedeutung sein. Zeigen doch schon die oben zitierten Angaben über eine recht verschieden große Beständigkeit des desensibilisierten Bromsilbers gegen den Waschprozeß bei gleicher desensibilisierender Wirkung, daß die Waschechtheit mit dem Desensibilisierungsvermögen nicht parallel läuft. Meines Wissens liegen aber über die Waschechtheit der optischen Sensibilisierung nur ganz spärliche Angaben vor, so daß man nicht etwa allgemein behaupten dürfte, daß die optische Sensibilisierung waschechter sei als die Desensibilisierung. Aber selbst wenn dies so wäre, so könnte man das damit begründen, daß für die Resonanzwirkung eine viel geringere Farbstoffmenge ausreicht als die für eine wahrnehmbare Desensibilisierung erforderliche.

Schließlich betone ich wiederholt, daß man mit der einfachen Annahme „wenig lichtempfindlicher Komplexe“ zwischen Bromsilber und Desensibilisator überhaupt nichts erklärt, am wenigsten die Tatsache, daß gerade nur leicht reduzierbare Farbstoffe desensibilisieren.

Über die vermeintliche Rolle von Nitrokörpern als Desensibilisatoren (Kögel und Steigmann) wurde bereits oben S. 64 berichtet.

Thiosulfat als „Desensibilisator“.

In einer ausführlichen Arbeit „Über die Wirkung des Thiosulfats in den alkalischen Entwicklern“ stellte Lüppo-Cramer[1]) fest, daß auch Thiosulfat unter gewissen Bedingungen eine Art Desensibilisierung ausüben kann, anscheinend dadurch, daß es die für die Fortpflanzung der Entwicklung erforderliche Photobromidbildung verhindert. Wahrscheinlich beruht auf dieser Schutzwirkung von Thiosulfatspuren in alkalischen Entwicklern gegen ein zu helles Dunkelkammerlicht auch die zuerst von Neuhauß[2]) beobachtete und in der Folge mehrfach bestätigte günstige Wirkung des Thiosulfates in gewissen Entwicklern.

Sensibilisatoren wie Desensibilisatoren können auch Störungen anrichten.

1) Phot. Korr. 1908, S. 399.

2) Phot. Rundschau 1895, S. 293; Phot. Archiv 1895, S. 369.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Über die Infektion eines photographischen Laboratoriums mit Rotsensibilisatoren schrieb E. v. Angerer[1]):

Als Ursache plötzlich auftretender schwarzer Flecken auf allen im physikalischen Institut in München entwickelten Emulsionen wurden winzige Spuren von Rotsensibilisatoren erkannt, die aus den Sensibilisierungsbädern oder dem Entwickler für panchromatische Platten stammten. Daran anschließende Untersuchungen zeigten, daß Pinachrom, Dicyanin und besonders Pinacyanol selbst bei außerordentlich großer Verdünnung ($1 : 10^{-12}$) Emulsionen rotempfindlich machten. Die zum Sensibilisieren usw. gebrauchten Schalen müssen daher am besten mit Chromschwefelsäure gereinigt werden.

Ein Gegenstück hierzu bildet eine ältere Beobachtung von Lüppo-Cramer[2]). Eine in der von mir geleiteten Trockenplattenfabrik plötzlich auftretende und sich mit der Zeit immer mehr ausbreitende „Epidemie", bei der es sich um weiße Punkte auf den entwickelten Negativen handelte, wurde nach langem Suchen auf einen Farbstoff zurückgeführt, der sich als feiner Staub schon vor dem Begießen der Platte auf dem Glase abgelagert hatte. Der betreffende rote Farbstoff stammte aus Kalikostreifen, mit denen die Kartons zusammengeklebt waren, in denen unbegossene Glasplatten aufbewahrt wurden. Dieser Farbstoff war beim Scheuern jener Klebstreifen mit den Glasplatten als feines Pulver mit der Zeit abgeschabt worden und so auf das Glas gelangt. Dieser Farbstoff war „der erste Desensibilisator", mit dem der Verfasser eine höchst unangenehme Bekanntschaft machte!

Über „Schutzfarbstoffe" bei der Desensibilisierung schrieb die Firma Pathé-Cinéma[3]): Die Schleierbildung durch gewisse Desensibilisatoren (z. B. Methylenblau) wird durch gewisse andere Farbstoffe, unter denen das Akridingelb besonders wirksam ist, verringert. A. Hübl[4]) und Lüppo-Cramer[5]) prüften die Angaben nach, fanden aber übereinstimmend, daß für praktische Zwecke der Zusatz von Akridingelb zu schleiernd wirkenden Desensibilisatoren ganz unzureichend ist.

Die Hydrierungstheorie der Sensibilisierung und der Desensibilisierung[6]).

Die ersten Versuche, die Hochempfindlichkeit der organischen Verbindungen, die Prof. Dr. Ing. G. Kögel seit Jahren vertrat, zur bildmäßigen Darstellung zu bringen, sind literarisch zuerst in

1) Phys. Zeitschr. 26, 23, 864 (1925).

2) Phot. Ind. 1921, S. 277.

3) Rev. Franç. de Phot. 1924, S. 286.

4) Phot. Ind. 1925, S. 14.

5) Ebenda Nr. 8.

6) G. Kögel und A. Steigmann: Photogr. Ind. Heft 42, 43 und 51 (1925); Zeitschrift für wiss. Photogr. 24, 1, 18 u. 171 (1926).

Lüppo-Cramer: Kolloidchemie und Photographie. 2. Aufl. Dresden und Leipzig 1921, S. 74 ff. Photographische Industrie Heft 3, 1925.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

der Anmeldung K. 73780 VI 57b als Zusatz zu K. 64199 VI 57b vom 31. 5. 1917 niedergelegt worden. Kögel hat hochlichtempfindliche Chinondiazide mit Silbernitrat gemischt auf Papier aufgetragen. Am Licht spaltet sich das Chinondiazid, Stickstoff wird frei, es entsteht bei der anwesenden Feuchtigkeit des Wassers (OH und H) ein Phenol, also ein Silbernitrat reduzierender Körper, ferner wird H aktiviert. Es genügen fast Momentanbelichtungen, um die hinreichend geringen Silberspuren für die Weiterentwicklung entstehen zu lassen. Die Entwicklung braucht nun keineswegs flüssig zu sein, etwa dadurch, daß man Metollösungen über das unsichtbare Bild gießt, es genügt, die Kopie über Ammoniak zu halten, wodurch das Phenol seine Reduktionswirkung auf den Rest des Silbernitrats kräftig entwickelt. Diese Silberbilder lassen sich mit Goldsalzlösungen u. dgl. schön tonen, können selbstverständlich auch verstärkt und nach Bedarf abgeschwächt werden. G. Kögel hat solche Bilder dem Patentamt schon damals vorgelegt.

Es sind nun nicht Chinondiazide allein, die mit Silbernitrat den beschriebenen Effekt geben, und dadurch eine außergewöhnlich hohe Lichtempfindlichkeit zeigen, sondern auch die verschiedensten Farbstoffe und solche organische Substanzen, die zwar farbig sind, aber denen ein Farbstoffcharakter als solcher nicht zukommt, wie zum Beispiel Phenanthrenchinon. Die Hochempfindlichkeit solcher Körper läßt sich, wie später beschrieben wird, nun auch dadurch zeigen, daß man auf die belichtete Schicht Silbernitrat schüttet und dann entwickelt. An sich ist dieses Verfahren weniger als das erst beschriebene geeignet, die Hochempfindlichkeit der Substanzen zu zeigen, denn der am Licht entstehende Reduktionskörper kann in statu nascendi schneller wirksam werden, als nachträglich. Für die Aktivierung von Wasserstoff ist dies Bedingung.

Die folgenden Ausführungen, die sich insbesondere mit Farbstoffen beschäftigen, und zu der Hydrierungstheorie der Sensibilisierung und Desensibilisierung führten, sind von diesen Grundgesetzen getragen. Die Rolle des mobilen Wasserstoffes, die bei diesen Vorgängen auch zur Ausbleichung des Farbstoffes führt, wurde durch G. Kögel aufgeklärt und in einer Diplomarbeit H. Schneider übertragen und beschrieben.

G. Kögel hatte bei seinen Ausbleichversuchen mit Flavindulin, Methylenblau und Eosin als lichtempfindlichen Farbstoffen, sowie verschieden weitgehend substituierten Thiokarbamiden als Sensibilisatoren, als Ursache der Farbstoffaus-

bleichung den labilen Wasserstoff der Sensibilisatoren erkannt. Werden im Allythioharnstoff $S = C < \begin{matrix} NHC_3H_5 \\ NH_2 \end{matrix}$ alle Wasserstoffatome der Aminogruppen durch Allyl-, bzw. Äthylgruppen ersetzt, so entstehen Substanzen, denen praktische Bedeutung als Ausbleichsensibilisator nicht zukommt. Die Tatsache, daß ein nur teilweiser Ersatz der Aminowasserstoffatome durch Allyl- und Äthylgruppen zu vorzüglichen Sensibilisatoren führt, ist mit einer starken Valenzbeanspruchung der Allyl- und Äthylgruppen erklärt, durch welche für den am Stickstoff übrigbleibenden Wasserstoff, besonders des Allyldiäthylthioharnstoffes $S = C < \begin{matrix} NHC_3H_5 \\ N(C_2H_5)_2 \end{matrix}$ eine starke Lockerung eintritt, durch die er reaktiver, und der Sensibilisator selbst besser wird.

Von den Ausbleichversuchen zur Silbersalzphotographie führte der Entwicklungs-Methylenblaueffekt. Er wurde auch an anderen Farbstoffen beobachtet, z. B. am Trypaflavin, Rivanol, Flavindulin, Orthochrom T, Dizyanin, Eosin, Erythrosin usf., auch bei vielen Chinonen und Eisen(3)ammoniumoxalat und -zitrat, wenn nur genügend lange belichtet und mit geeigneten Gelatinen als Sensibilisator gearbeitet wurde. Die vollkommen silbersalzfreien Farbstoff-Gelatineschichten empfangen bei der Belichtung latente Eindrücke, ebenso wie das Halogensilber. Während jedoch bei diesem das latente Bild aus Keimsilber besteht, ist es nach früheren Versuchen ein Farbstoffhydrierungsprodukt. Es reduziert Silbernitrat zu Silber, so daß aus dem latenten Farbstoffbild, durch das Silbernitratnachbad, ebenfalls ein latentes Silberbild entsteht. Dieses läßt sich physikalisch entwickeln, wodurch das latente Farbstoffbild sichtbar wird. Wird das latente Farbstoffbild auf Halogensilberschichten erzeugt, so wird es bei Behandlung mit einer Silbernitratlösung ohne weiteres auf das Halogensilber übertragen. Durch die Übertragung wird eine feinere Indikation der aus dem Farbstoffbild und dem Silbernitrat entstandenen Silberkeime ermöglicht, da die letzteren durch Bromsilber geschützt werden und in ihm ein außerordentlich feines Reagens vorfinden. Kürzeste Belichtungen (32 kerzige Metallfadenlampe in 40 cm Abstand, 10 Sek.), im Sonnenlicht sogar kürzeste Momentbelichtungen, genügen, um im langwelligen Licht (rot, gelb) gut entwickelbare reine Methylenblaueffekte zu erzielen, die mit denen des desensibilisierten Bromjodsilbers Schritt halten. Dabei muß der angewandte Nachweis als relativ grob bezeichnet werden,

weil u. a. die Anwendung von Kochsalzbädern nötig ist, welche mit Methylenblau zusammen, stark zerstörend auf die aus dem latenten Farbstoffbild entstandenen Silberkeime einwirken. Die außerordentliche Hochempfindlichkeit des Methylenblaus im langwelligen Licht und die Nachweisbarkeit des Methylenblaueffektes bei vielen anderen photographisch wichtigen Farbstoffen, gaben die Berechtigung von allen Sensibilisatoren und Desensibilisatoren eine hohe Lichtempfindlichkeit im langwelligen Licht anzunehmen. Da sich selbst beste Sensibilisatoren im Verhältnis zum Methylenblau langsam photochemisch hydrieren, also wenig Wasserstoff akzeptieren (nicht verwechseln mit aktivieren!), darf man nicht annehmen, daß es die photochemischen Hydrierungsprodukte der Farbstoffe selbst sind, welche das Halogensilber sensibilisieren. Vielmehr ist es der vom optischen Sensibilisator aktivierte Wasserstoff, welcher die Sensibilisierung verursacht, indem er zum Teil vom Halogensilber akzeptiert wird.

Die Aktivierung des Wasserstoffes, durch den energiereichen Farbstofflichtkörper, geschieht in einer Dunkelreaktion, indem sich die Energie des belichteten Farbstoffes für die Aktivierung des Wasserstoffes verbraucht. Von großer Wichtigkeit ist es, daß vom belichteten, sensibilisierenden Farbstoff pro Zeiteinheit mehr Wasserstoff aktiviert wird, als er selbst akzeptiert. Dadurch wird die Sensibilisierung erst möglich. Im Extremfall, der vermutlich durch das schwer ausbleichbare, ebenfalls optisch sensibilisierende Chlorophyll realisiert ist, wird überhaupt nur Wasserstoff von belichtetem Farbstoff aktiviert und keiner akzeptiert werden. Daß vom belichteten Farbstoff mehr Wasserstoff aktiviert als akzeptiert werden kann, geht aus Leukobasenversuchen hervor. Die Farbenempfindlichkeit der Leukobasen spricht für das Vorhandensein von verunreinigenden Farbstoffspuren. Farbenempfindlich können nach Grotthus nur diese sein. Sie sind es auch, die den Wasserstoff der Leukobase aktivieren, diese also zum Farbstoff dehydrieren. Das ist aber nur dadurch möglich, daß der aktivierte Wasserstoff an den Luftsauerstoff- oder an andere Wasserstoffakzeptoren, im Falle der optischen Sensibilisierung, an das Halogensilber geht. Würde er nur mit den vorhandenen und neuentstehenden Farbenmolekülen reagieren, so würde ebensoviel von der Leukobase neugebildet, als jeweils Farbstoff entstehen würde. Wir hätten dann überhaupt keine Reaktion.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Von größter Wichtigkeit ist die Tatsache, daß auch Silbersalze im kurzwelligen Licht energisch Wasserstoff aktivieren. Methylenblau über gefälltem Bromsilber wird im Licht der Quarzlampe rasch gebleicht, bzw. über die Bleichung hinweg, vom Bromsilber adsorbiert. Beim Belichten des Systems Bromsilber-Methylenblau entsteht Leukomethylenblau. Unter oberflächlicher Reduktion des Bromsilbers wird das Leukomethylenblau von ersterem wieder zu Methylenblau dehydriert, bis schließlich alles Methylenblau vom Bromsilber adsorbiert und die Lösung entfärbt ist. Ein interessanter Fall einer Adsorptionsbeschleunigung durch Licht. Auch alkalifreie Entwickler werden durch belichtetes Bromsilber beschleunigt dehydriert (oxydiert). Diese Tatsachen ebnen den Weg für das Verständnis der Desensibilisierung.

Im Gegensatz zu den optischen Sensibilisatoren, sind die Lüppo-Cramerdesensibilisatoren Farbstoffe, welche relativ leicht aktiven Wasserstoff akzeptieren, einerlei ob er von den belichteten Farbstoffen selbst oder von dem belichteten Halogensilber aktiviert wurde. Wird nun der von den Silbersalzen aktivierte Wasserstoff, anstatt zur Reduktion der Silbersalze, zur Hydrierung der Lüppo-Cramerdesensibilisatoren verbraucht, so ist damit die Desensibilisierung realisiert. Sie wird sich um so schwerer einstellen, je leichter reduzierbar das Silbersalzsubstrat ist. Bei dem leicht reduzierbaren, also selbst wasserstoffgierigen Silbernitrat, das desensibilisiertes Bromsilber resensibilisiert, dürfte sie überhaupt nicht durchführbar sein. Nach der Hydrierungs- bzw. Dehydrierungstheorie ist es begreiflich, daß Bromjodsilber in seiner Empfindlichkeit durch die Lüppo-Cramerdesensibilisatoren stärker gedrückt wird als das leichter reduzierbare Bromsilber (Lüppo-Cramer). Gestützt wird die Hydrierungstheorie auch dadurch, daß die wasserstoffgesättigten Leukobasen der desensibilisierenden Farbstoffe nicht mehr desensibilisieren, sondern im Gegenteil sensibilisieren. Auch die von Lüppo-Cramer entdeckten inversen Jodsilbersensibilisierungen auf vorbelichtetem und in Jodsilber verwandeltem Bromsilber lassen sich mit der Hydrierungstheorie in Einklang bringen. Das außerordentlich schwer reduzierbare Jodsilber wird nur schwer Wasserstoff akzeptieren, obschon es vermutlich photoaktiver ist als die übrigen Silbersalze und reichlich Wasserstoff der Gelatinesensibilisatoren aktivieren wird. Der aktive Wasserstoff wird aber eher mit dem adsorbierten Jodkalium bzw. dem Sauerstoff der Luft reagieren, wobei unter Bildung von H_2O_2 Jod ent-

steht, das mit dem adsorbierten Jodkalium zu einem sehr guten Rehalogenisierungsmittel für die Silberkeime der Vorbelichtung führt. (Autoreferat von G. Kögel.)

Kurz vor Schluß der Redaktion dieses Buches erschien noch eine wichtige Arbeit von A. Hübl[1]): „Die Desensibilisierung farbenempfindlicher Platten," der folgendes entnommen werden möge. Hübl führt folgendes aus.

Die Desensibilisatoren zeigen also eine gewisse gegensätzliche Ähnlichkeit mit den chemischen und nicht mit den optischen Sensibilisatoren. Dabei ist aber nicht ausgeschlossen, daß der desensibilisierende Farbstoff auch als Sensibilisator wirken kann und Phenosafranin z. B. macht tatsächlich die photographische Platte schwach grünempfindlich. Das ist aber eine Eigentümlichkeit des Farbstoffes, die mit seiner Wirksamkeit als Desensibilisator gar nichts zu tun hat, denn für einen Farbensensibilisator ist sein Verhalten im Lichte maßgebend, während für den Desensibilisator nur sein chemischer Charakter in Betracht kommt. Um das Bromsilber farbenempfindlich zu machen, ist unbedingt ein Farbstoff erforderlich, ein Desensibilisator kann aber auch farblos sein, wie das z. B. beim Pinakryptolgelb der Fall ist, das zu den besten Desensibilisatoren zählt, die wir kennen.

Die Farbe ist also nur eine zufällige, nebensächliche Eigenschaft der Desensibilisatoren und ihre Wirksamkeit kann daher nicht spektral begrenzt sein.

Aus den Versuchen Hübls geht dann weiter hervor, daß ein Phenosafranin- oder Pinakryptolgrünbad die Blauempfindlichkeit einer Pinazyanolplatte nur auf den hundertsten Teil restringiert, daß die absolute Gelbempfindlichkeit aber durch Phenosafranin auf $^{1}/_{500}$, durch Pinakryptolgrün auf $^{1}/_{1200}$ herabgesetzt, durch Pinakryptolgelb aber gänzlich vernichtet wird.

Daß die Lichtempfindlichkeit der als Sensibilisatoren benutzten Farbstoffe durch die Desensibilisatoren verringert oder ganz aufgehoben wird, läßt sich leicht zeigen. So bleicht z. B. eine mit Pinakryptolgelb versetzte sehr verdünnte Lösung von Pinachrom im Sonnenlichte viel langsamer als eine solche ohne diesen Zusatz und mit Pinachrom gefärbtes Bromsilber, das durch Tageslicht fast momentan, und auch durch rotes Licht allerdings langsamer entfärbt

1) Z. wiss. Phot. Bd. 24, S. 133.

wird, wird nach dem Übergießen mit einer Pinakryptolgelblösung vollkommen lichtbeständig [1]).

Hübl zieht hieraus den wichtigen Schluß, daß die Bromsilber- und die Farbstoffdesensibilisierung voneinander unabhängig sind, was die Tatsache erklärt, daß verschiedene Desensibilisatoren, die die Blauempfindlichkeit auf den gleichen Bruchteil herabsetzen, die Farbenempfindlichkeit sehr verschieden beeinflussen können. Es gibt aber auch Substanzen, die nur auf das Bromsilber, nicht aber auf den Farbstoff empfindlichkeitsverringernd wirken. So sinkt die Blauempfindlichkeit einer mit Pinachromviolett sensibilisierten Platte infolge einer Behandlung mit Scharlach N auf $^1/_{100}$, die Gelbempfindlichkeit erfährt dadurch die gleiche Verringerung, die relative Farbenempfindlichkeit bleibt daher ungeändert. Die Verringerung der relativen Farbenempfindlichkeit einer ortho- oder panchromatischen Platte ist daher einer direkten Desensibilisierung des Farbstoffes, einer Steigerung seiner Lichtbeständigkeit zuzuschreiben und die Abnahme der Farbenempfindlichkeit erfolgt unabhängig von der des Bromsilbers.

Hübl erblickt im übrigen zwischen der Oxydationstheorie der Desensibilisierung von Lüppo-Cramer und der Hydrierungstheorie von Kögel und Steigmann eine weitgehende Übereinstimmung, indem er seine zitierte Abhandlung mit folgendem Satze beginnt:

„Wenn auch die Theorie der Desensibilisatoren noch keineswegs geklärt ist, so scheint doch die von Dr. Lüppo-Cramer ausgesprochene Annahme, daß die Wirksamkeit dieser Substanzen durch ihr oxydatives Verhalten bedingt ist, berechtigt zu sein und auch Dr. Kögel [2]) bezeichnet, in Übereinstimmung mit dieser Anschauung, die Desensibilisatoren als außerordentlich „wasserstoffbegierig".

Anfärbung und Adsorptionsregel von Paneth.

Lüppo-Cramer fand schon 1901 [3]) eine Gesetzmäßigkeit bei der Anfärbung verschiedener anorganischer Niederschläge mit sauren Farbstoffen, nämlich die, daß Salze mit solchen Anionen, die denen der angefärbten Substanzen gleich sind, diesen den Farbstoff leichter

1) Phot. Rundschau 1925, S. 72.
2) Phot. Ind. 1925, S. 1143.
3) Arch. wiss. Phot. II (1901), S. 277.

entziehen. Da es sich hier um Adsorptionsverdrängungen handelt, so stehen, wie Odd Hassel[1]) bemerkt, diese alten Beobachtungen im besten Einklang mit der Adsorptionsregel von F. Paneth, die man nach K. Fajans und K. von Beckerath[2]) folgendermaßen formulieren kann: „Von einem Ionengitter werden diejenigen Ionen relativ gut adsorbiert, deren Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betr. Lösungsmittel schwer löslich ist.“

Mit dieser Regel steht auch das Verhalten des Silbernitrates gegenüber der Anfärbung des Bromsilbers mit basischen Farbstoffen im Einklang. Die Adsorption des Farbstoffes durch das Bromsilber wird durch das Silbersalz mehr oder weniger weitgehend aufgehoben. Derartige Beobachtungen stammen von A. von Hübl[3]), K. Kieser[4]), sowie von Lüppo-Cramer[5]).

Auch das Verhalten des Thalloions gegenüber der Anfärbung des Bromsilbers mit Farbstoffen liefert eine Bestätigung der Panethschen Adsorptionsregel. Der Schwerlöslichkeit seiner Halogenverbindungen entsprechend[6]) verdrängt Thallonitrat weitgehend basische Farbstoffe aus dem Adsorptionsbereich des Bromsilbers. Diapositivplatten wurden zuerst in Phenosafraninlösung 1:10000 und dann je eine Vergleichsplatte noch in 1proz. Thalliumnitratlösung gebadet und getrocknet. Die Desensibilisierung durch das Safranin, die 32° E.-H. betrug, ging infolge der Behandlung mit Thallonitrat um 20° zurück. Bei Pinakryptolgrün verringerte das Thalliumsalz die Desensibilisierung nur um 10 bis 12°, bei Pinakryptolgelb war eine Wirkung nicht mehr nachzuweisen. Der zuletzt genannte Farbstoff wirkt ja auch erheblich stärker gegen die optische Sensibilisierung mit verschiedenen Isozyaninen (s. S. 731), er wird also wohl auch stärker adsorbiert als besonders das Safranin und wohl aus diesem Grunde von dem Thallosalz nicht in merklichem Grade verdrängt. Auch Bleinitratlösung vermindert die desensibilisierende Wirkung des Phenosafranins erheblich, wenn auch nicht so weitgehend wie das Thalliumsalz.

---

1) Koll.-Zeitschr., Bd. 34 (1924), S. 306.
2) Zeitschr. physik. Chem., Bd. 97, S. 481. S. auch dieses Buch, S. 644.
3) Eders Jahrb. 1894, S. 189.
4) Dissertation Freiburg i. Br. 1904, S. 66 und 94.
5) Phot. Korr 1917, S. 20; Phot. Ind. 1924, S. 28.
6) S. K. Fajans S. 671 auch Lüppo-Cramer, S. 584.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die sauren Desensibilisatoren Wollechtblau und Säurezyanin erfahren durch das Thallonitrat eine beträchtliche Unterstützung ihrer empfindlichkeitsverringernden Wirkung (um 14 bzw. 20°), also wohl auch in ihrer Adsorption.

Die beschriebenen Versuche mit Thalliumnitrat lassen sich übrigens nur an Diapositivplatten anstellen, da bei hochempfindlichen Schichten vollständige Verschleierung eintritt[1]). Auch bei den Diapositivplatten verläuft die Silberreduktion nicht ganz normal, wenn eine Thalliumsalzprägnierung vorherging; es entsteht ein in der Aufsicht viel hellerer Silberniederschlag und der Anfang eines dichroitischen Schleiers. Doch werden hierdurch die Farbstoffwirkungen nicht verdeckt.

Bromsilberlösungsmittel, wie Sulfit und Rhodanid, und bei genügender Konzentration auch das Ammoniak, verhindern die optische Sensibilisierung des Bromsilbers[2]). Hier entstehen wohl kornoberflächlich Bromsilberkomplexsalze.

---

1) S. S. 347.

2) Lüppo-Cramer, Phot. Ind. 1916, Nr. 8.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

SIEBZEHNTES KAPITEL [1]).

DAS SILBERHALOIDKORN UND DIE GRÖSSEN-FREQUENZVERTEILUNG DER BROMSILBER-KÖRNER PHOTOGRAPHISCHER EMULSIONEN.

Von S. E. Sheppard, Assistierender Direktor des Versuchslaboratoriums der Eastman Kodak Company
und
A. P. H. Trivelli, wissenschaftl. Mitarbeiter des Versuchslaboratoriums der Eastman Kodak Company in Rochester N. Y.

Kristallinischer Charakter des Bromsilbers.

Es ist schon lange bekannt, daß Silberhaloidemulsionen in Wirklichkeit Suspensionen in Gelatine eingebetteter Silberhaloidpartikelchen sind. Untersuchungen solcher Emulsionen, speziell hochempfindlicher Negativschichten, haben gezeigt, daß diese Körner eine ausgeprägt kristallinische Struktur besitzen. Die erste Beobachtung hierüber scheint von E. Banks[2]) zu stammen, der in einer Diskussion während eines Vortrages von Hurter und Driffield über das latente Bild sagte: „Es ist noch ein Gesichtspunkt zu beachten, den Herr Driffield in bezug auf die physikalischen Eigenschaften des Bromsilbers in Verbindung mit der Gelatine nicht erwähnt hat, nämlich die Tatsache, daß die Empfindlichkeit der Platte weitgehend von einer Kristallbildung des Bromsilbers während des Herstellungsprozesses abhängt."

E. Banks scheint der Ansicht zu sein, daß die Kristallisation des Bromsilbers durch eine spezielle Löslichkeit in der Gelatine verursacht wird. Wir wissen heute, daß dies nicht der Fall ist. V. Bellach[3]), K. Schaum[4]) und Lüppo-Cramer[5]) haben un-

1) Dieses wichtige Kapitel hätte eigentlich an eine frühere Stelle dieses Bandes gehört. Da aber das Manuskript zu spät eintraf, mußte es leider zuletzt angefügt werden. L.-C.

2) Phot. Journ. **22**, 159 (1898).

3) V. Bellach, Die Struktur der photogr. Negative, 1903.

4) Eders Jahrb. 1903, 193.

5) Lüppo-Cramer, Photogr. Probleme, Halle 1907, 51.

abhängig von E. Banks die kristallinische Struktur hochempfindlicher Emulsionen beobachtet. S. E. Sheppard und C. E. K. Mees[1]) bestätigten dies für die englischen Trockenplatten. F. W. T. Krohn entdeckte die Kristallstruktur 1910 (persönliche Mitteilung), veröffentlichte sie aber erst 1918[2]).

Im Jahre 1921 publizierten die Verfasser dieses Kapitels eine Monographie über das Bromsilberkorn der photographischen Emulsionen, in der der Gegenstand ziemlich ausführlich behandelt und durch eigene Untersuchungen erweitert wurde. In dieser Arbeit wurde gezeigt, daß, obwohl die Formen des Bromsilberkristalls in den photographischen Emulsionen sehr verschieden sind, doch alle demselben Kristallsystem angehören. An 122 verschiedenen Emulsionen, die bei 2500facher Vergrößerung untersucht wurden, konnten fast ausnahmslos oktaedrische Flächen mit Sicherheit festgestellt werden.

G. J. Higson[3]) teilte mit, daß er kubische Kristalle in Bromsilberemulsionen beobachtet habe. Zuerst konnten weder Kuben noch Kombinationen von Hexaedern mit Oktaedern gefunden werden, aber später wurden Beispiele von Pentagondodekaedern beobachtet. Hexaeder bilden sich indessen beim Ausfällen verdünnter ammoniakalischer Lösungen und es ist wahrscheinlich, daß Higsons Emulsion auf diese Weise bereitet worden war.

Die beobachteten Bromsilberkristalle gehören ausnahmslos der dyakisdodekaedrischen Klasse des regulären Systems an. Die Kristallformen in den Bromsilberemulsionen sind sehr verschieden, wenn auch nicht in dem hohen Maße, wie man sie aus den ammoniakalischen Lösungen erhält. Die Formen der Kristalle in den Emulsionen können eingeteilt werden in:

a) Kristalle, die mehr oder weniger in drei Dimensionen ausgebildet sind, sog. dunkle Körner.

b) Kristalle, die nur in zwei Dimensionen stark ausgebildet sind: Tafeln und

c) Kristalle, die hauptsächlich nur in einer Richtung entwickelt sind: Nadeln.

Jede dieser Formen zeigt wieder eine große Zahl von Variationen, zumal die Tafeln. Wir wollen uns auf die Tafeln und die Nadeln beschränken, da diese in den

1) Sheppard und Mees, Investig. on the Theory of the Photogr. Process, 1907, 70.

2) Phot. Journ. **58** (1918) 193.

3) Photogr. Journ. 60 (1920), 140.

hochempfindlichen Emulsionen auftreten. Der Einfachheit halber beschreiben wir nur einzelne besondere Typen, wobei wir bemerken, daß die anderen Formen alle möglichen Übergänge zwischen diesen Typen darstellen und daß alle Formen nur Variationen des Oktaeders sind. Abb. 102 stellt ein Oktaeder (*A B C D E F*) dar, das mit einer Ebene auf dem Papiere liegt. In paralleler Projektion beobachten wir ein Sechseck. Wenn nun die Kapillaritätskonstanten zwischen Mutterlauge und Kristall verschieden sind, für verschiedene Flächen, so daß z. B. K_1 der Fläche *A E D* und K_2 der Fläche *B C F* viel kleiner sind als K_3 der Fläche A C D, K_4 der Fläche *C D F*, K_5 der Fläche *B A C*, dann sind die Bedingungen für die Bildung einer Tafel gegeben.

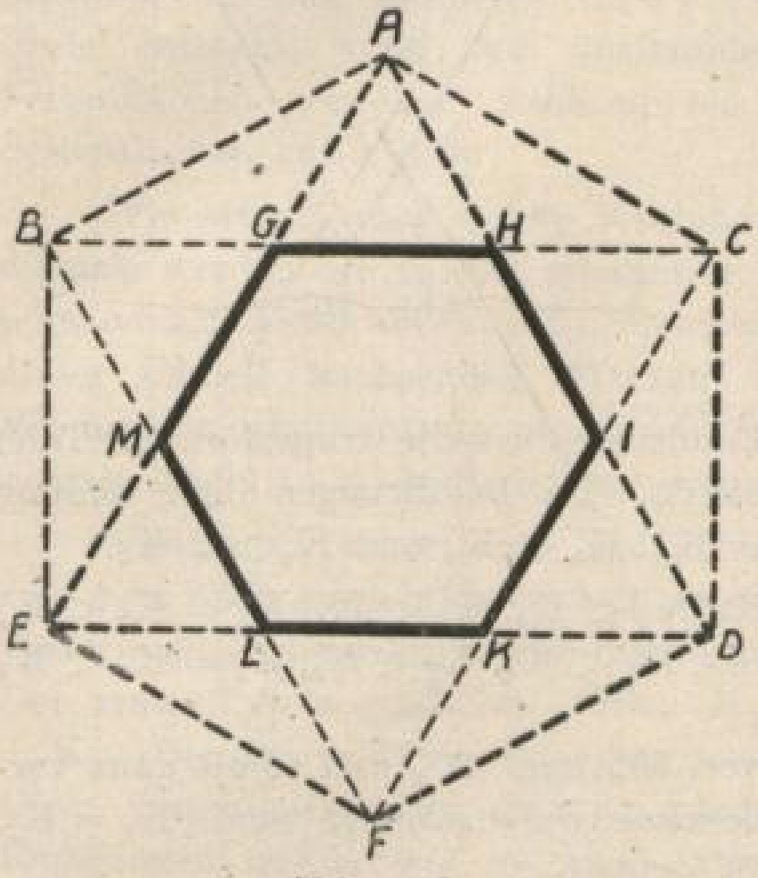


Abb. 102.

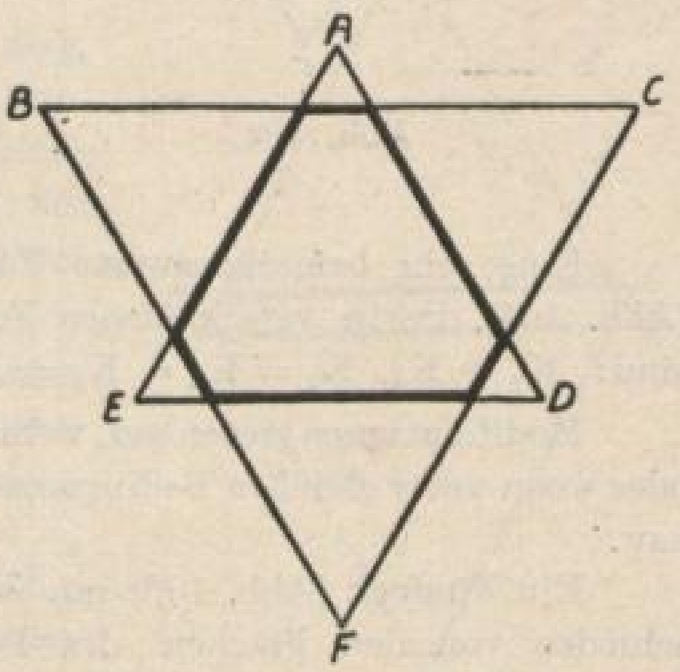


Abb. 103.

Eine gleichseitige reguläre Sechsecktafel ist gegeben, wenn: $K_1 = K_2$, $K_3 = K_4$, $K_5 = K_6 = K_7 = K_8$, $K_1 < K_3$.

Diese Tafeln sind um so dünner, je größer das Verhältnis $\frac{K_3}{K_1}$ ist. Für eine Versuchsemulsion wurde der mittlere Wert $\frac{K_3}{K_1}$ bestimmt zu 14.

Wenn aber $K_1 = K_2$, $K_3 = K_5 = K_7$, $K_4 = K_6 = K_8$ und $K_1 < K_3 < K_4 < 2K_3$, so wird ein abwechselnd ungleichseitiges, aber sonst reguläres Sechseck gebildet, wie in Abb. 103 gezeigt wird. Hier stellt A E D die obere und *B C F* die untere oktaedrische Fläche der Tafel dar.

Wenn die Bedingung $K_4 > 2\ K_3$ während des Wachstums erreicht wird, so entsteht eine dreieckige Tafel, wie Abb. 104 zeigt. Wenn das Wachstum dreier Seitenflächen doppelt oder mehrfach so groß ist wie dasjenige der drei andern, so werden die letzteren unterdrückt.

Ein anderes ungleichseitiges aber sonst reguläres Sechseck, das man oft in Emulsionen findet, wird gebildet, wenn $K_1 = K_2$, $K_3 = K_4 = K_6 = K_7$, $K_5 = K_8$ und $K_1 < K_3 < K_5 < 2\ K_3$.

Unregelmäßige Formen erhält man, wenn K_3, K_5, K_6, K_7 und K_8 mehr oder weniger ungleich sind.

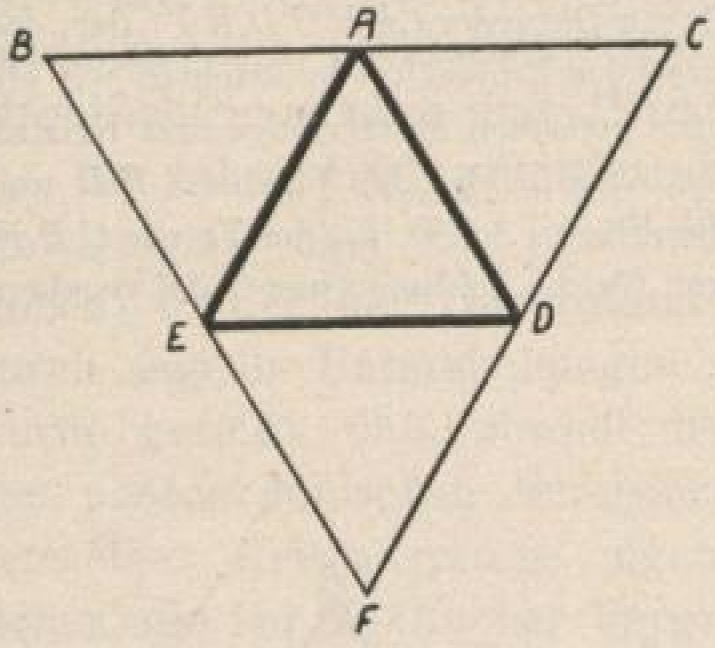


Abb. 104.

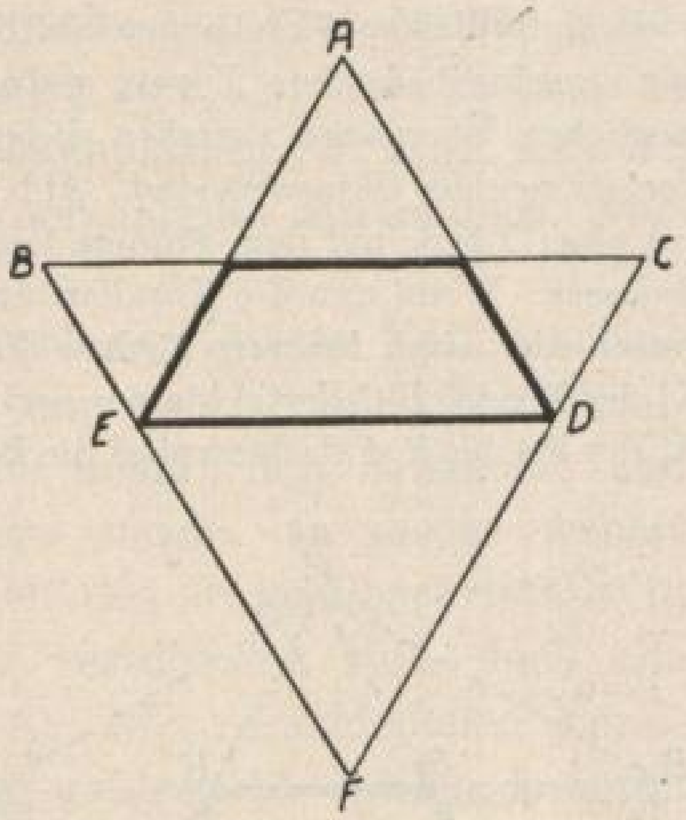


Abb. 105.

Eine sehr bemerkenswerte Form in Emulsionen ist die trapezförmige Tafel (Abb. 105), die in verschiedenen Formen auftritt. Die Bedingungen ihrer Bildung sind: $K_1 = K_2$, $K_3 = K_5 = K_7 = K_8$, $K_4 = K_6$, $K_1 < K_3$ und $K_4 \geqq 2\ K_3$.

Modifikationen treten auf, wenn $K_5 = K_8$, $K_5 < K_4$, $K_8 < K_4$, $K_3 = K_7 < K_4$ oder wenn unter gleichen Bedingungen $K_3 = K_7$, $K_3 < K_4$, $K_7 < K_4$, $K_5 = K_8 < K_4$ usw.

Ein Fünfeck (Abb. 106) mit Winkeln von 60_0 und 120_0 und somit ganz verschieden von den Flächen des Pentagondodekaeders erscheint, wenn $K_1 = K_2$, $K_3 = K_4 = K_6 = K_7 = K_8$, $K_1 < K_3$ und $K_5 \leqq 2\ K_3$.

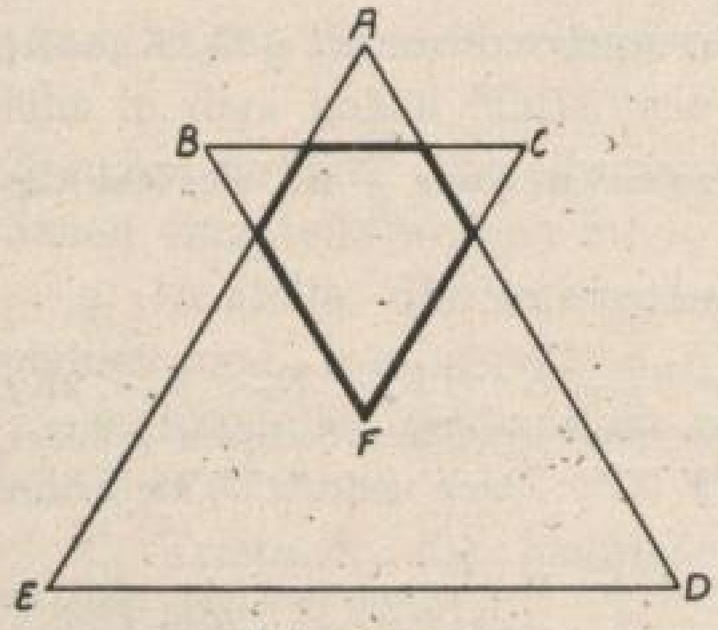


Abb. 106.

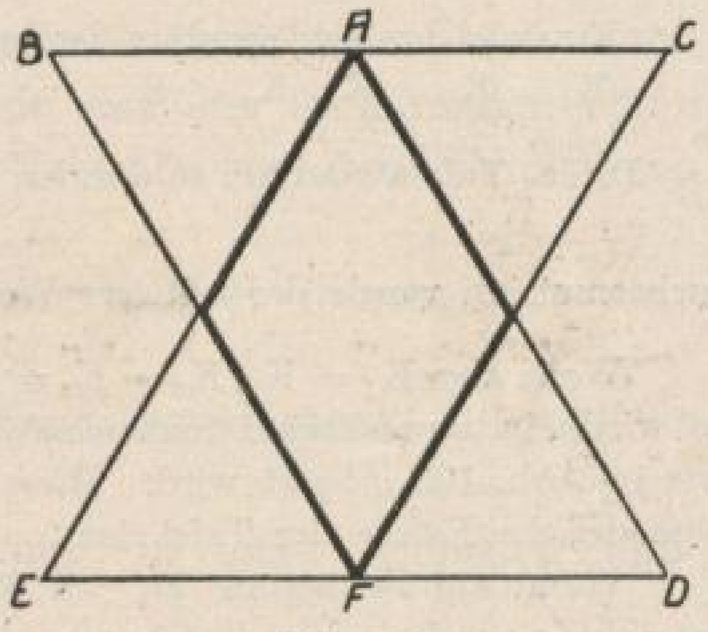


Abb. 107.

Modifikationen werden beobachtet, wenn K_3, K_4, K_6 und K_8 mehr oder weniger ungleich, aber immer kleiner sind als K_5.

Ein Rhombus (Abb. 107) mit Winkeln von 60^0 und 120^0 erscheint, wenn zwei parallele Seitenflächen wegen zu schnellen Wachstums unterdrückt sind, wenn also $K_1 = K_2$, $K_3 = K_4 = K_6 = K_7$, $K_5 = K_8$, $K_1 < K_3$ und $K_5 \geqq 2\ K_3$.

Modifikationen treten auf, wenn K_3, K_4, K_6 und K_7 mehr oder weniger variieren, aber immer noch kleiner bleiben als K_5.

Ein anderes Wachstum verfolgt die Nadel, die sich bildet, wenn die freie Energie der Basis größer ist als die der Prismaflächen, so daß der Kristall am schnellsten in der Richtung der Basis wächst. Die Verschiedenheit der Tafelformen wird bedingt durch die größere Wachstumsgeschwindigkeit einer Seitenfläche zwischen zwei andern Seitenflächen mit geringerer Wachstumsgeschwindigkeit. Die Bildung von tafelförmigen Kristallen durch Konvektionsströme in der Mutterlauge ist in den Emulsionen nicht möglich, da die Körner suspendiert sind und wegen der Viskosität des Mediums nur eine minimale Brownsche Bewegung besitzen. Eine oktaedrische Nadel entsteht, wenn zwei aneinandergegrenzende Seitenflächen schneller wachsen als die andern Seitenflächen, (Abb. 108).

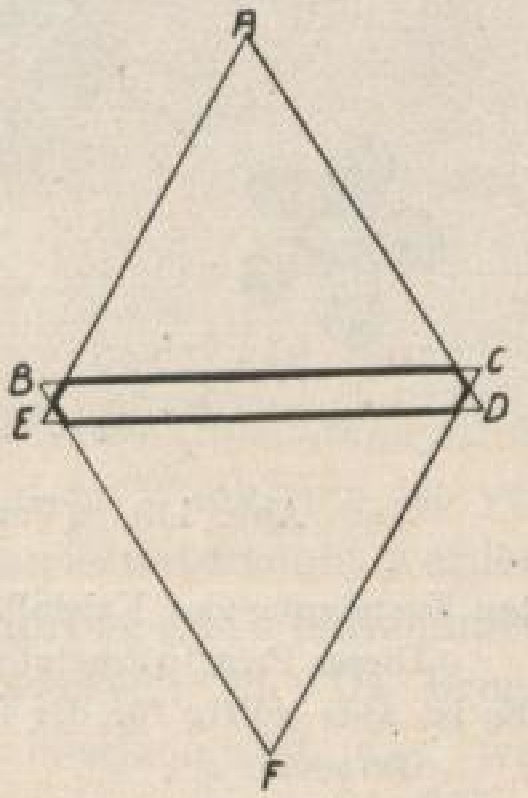


Abb. 108.

Wie schnell auch dieses Wachstum sein mag, niemals werden die zuletzt genannten Flächen verschwinden. Wenn aber die Kapillarkonstante einer dieser schnell wachsenden Flächen während des Wachstums abnimmt, so ist die Entwicklung der ganzen Nadel in einer Richtung gestört.

Man muß unter den Nadeln unterscheiden zwischen wohl ausgebildeten mit ungefähr gleicher Dicke in allen Richtungen und tafelförmigen Nadeln. Der erste Typus erscheint, wenn $K_1 = K_2 = K_5 = K_8$. Der zweite Typus entsteht, wenn $K_1 < K_5$. Diese Verschiedenheiten sind bei photographischen Emulsionen nur schwer zu beobachten wegen der Grenzen der mikroskopischen Auflösbarkeit.

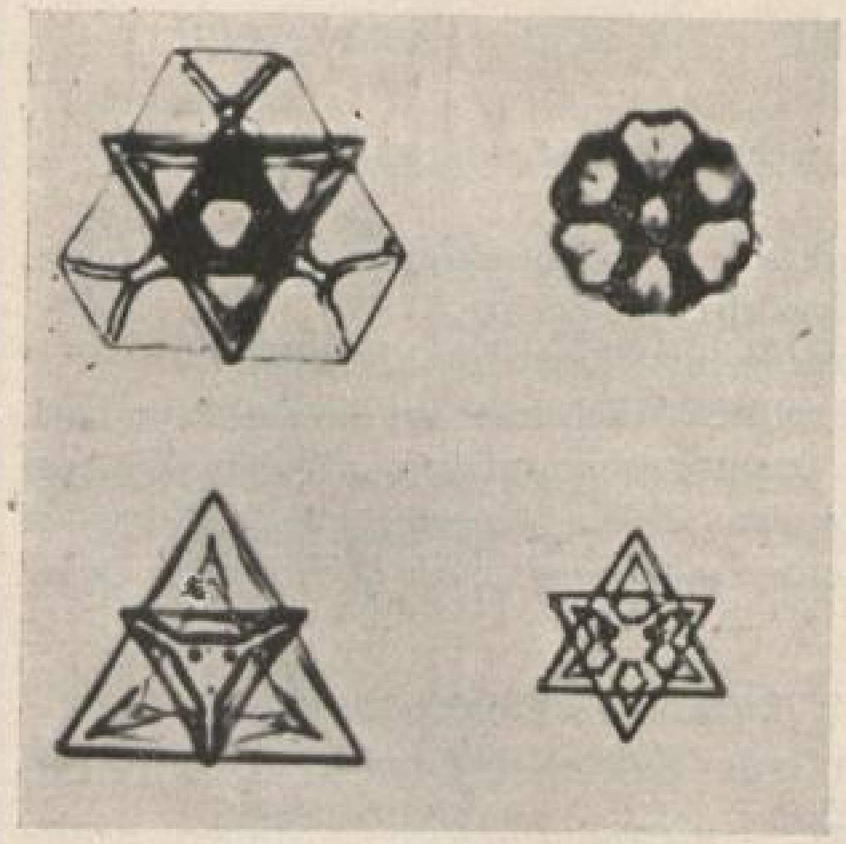


Abb. 109. (Vergr. 1500 f.)

Die Bedingungen für die Ausbildung einer Nadel sind: $K_1 = K_2$, $K_3 = K_4 = K_6 = K_7$, $K_5 = K_8$ und $K_3 < K_5$.

Nun ist es aber auch möglich, daß die Nadeln nicht mit gleicher Geschwindigkeit in zwei entgegengesetzten Richtungen wachsen, wenn K_3 und K_4 viel größer sind als K_6 und K_7. Die Endresultate werden jedoch nicht im geringsten dadurch beeinflußt.

Von tafelförmig oktaedrischen Zwillingskristallen, die oft bei der Auskristallisation aus ammoniakalischer Lösung beobachtet werden (Abb. 109) findet man in Emulsionen nur selten Andeutungen.

Wachstum und Bromsilberkristallform.

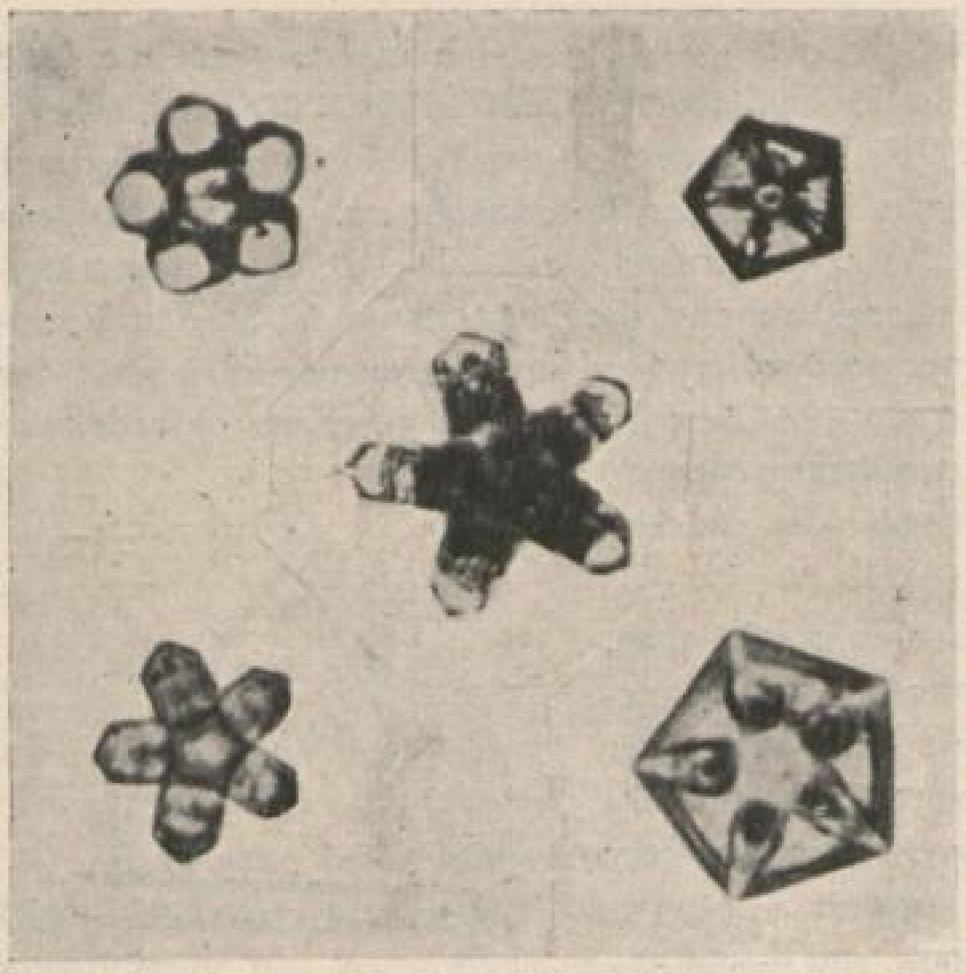


Abb. 110. (Verg. 1500 f.)

Die Klassifizierung der Bromsilberkristalle wird bestimmt durch die Symmetrie des Pentagondodekaeders (Abb. 110).

In unserer Monographie über diesen Gegenstand zeigten wir, daß die Bedingungen der Wachstumsgeschwindigkeit im allgemeinen zur Erklärung der normalen Formen ausreichen, wie die der oktaedrischen Tafeln, der Nadeln, der tafelförmigen Nadeln und der pentagondodekaedrischen Tafeln. O. Lehmann[1]) hat das Prinzip aufgestellt, daß die Richtungen größten Wachstums an den Ecken mit der größten Zuspitzung des Kristalls liegen.

Dieses Prinzip scheint nicht für alle Fälle bei den Bromsilberkristallen zu gelten. Es ist aber gültig für die folgenden Formen:

Oktaeder.
Oktaedrisches Achsen-Skelett.
Oktaedrische Tafeln mit triakisoktaedrischem Skelett.
Triakisoktaedrisches Skelett.
Kubisches Tafelskelett.
Kubische Tafeln.

Das Prinzip gilt nicht für:

Oktaedrische Tafel mit ikositetraedrischem Skelett.
Ikositetraedrisches Skelett.
Oktaedrische Tafel mit triakisoktaedrischem und ikositetraedrischem Skelett.
Oktaedrische Tafel mit dyakisdodekaedrischem Skelett.

Das Prinzip ist zweifelhaft für Hexaeder und hexaedrische Nadeln.

Ein Gesetz für die Richtung des schnellsten Wachstums im Kristall kann noch nicht formuliert werden. Das Maxiuum kann zusammenfallen mit dem Winkeln größter Zuspitzung oder der Richtung der anderen Ecken oder selbst mit den Normalen der Oberflächen. Die Kapillaritätskonstante spielt dabei auch noch eine wichtige Rolle, wie schon oben gezeigt wurde.

Die Bedingungen des Kristallwachstums können auch vom Standpunkte der Kristallgitterstruktur aus betrachtet werden, wie die Röntgenspektrographie gelehrt hat. Untersuchungen in dieser Rich-

1) Molekular-Physik, Bd. I., S. 354.

tung von R. B. Wilsey[1]) haben dargetan, daß alle Formen des Bromsilbers in photographischen Emulsionen aus Kristallen des regulären Systems bestehen, die ein einfaches kubisches Gitter mit einem Atomabstand von 2,89⁰ Å. E. besitzen. Ein Modell dieser Struktur stellt Abb. 111 dar.

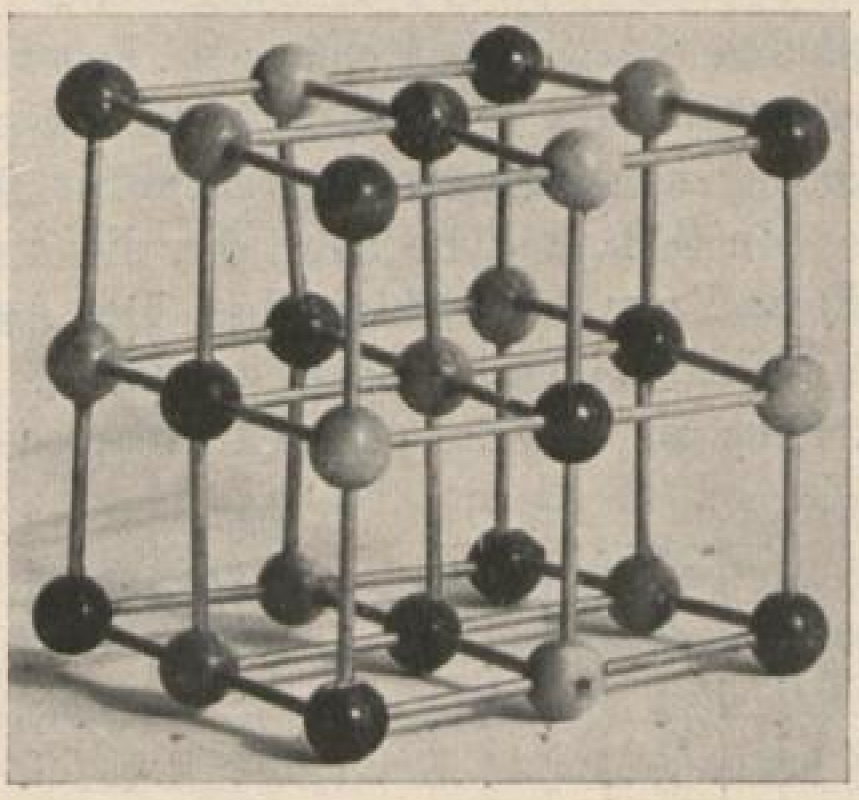


Abb. 111.

Die Gegenwart anderer Substanzen im Gitter bewirkt Verschiedenheiten, die kurz beschrieben werden sollen.

Kristallform und Gittertheorie.

Die Abhängigkeit der Kristallform von dem Wachstum ist von P. Niggli[2]) vom Standpunkte der Gittertheorie untersucht worden. Das Diagramm in Abb. 112 ist der Abhandlung Nigglis entnommen, weil es für eine Reihe von Bemerkungen wertvoll ist. Da Brom- und Chlorsilber die Chlornatriumstruktur besitzen, ist das, was Niggli über das Chlornatrium sagt, ohne weiteres auf die Silberhaloide übertragbar. Nur das Jodsilber[3]) macht eine Ausnahme, wie später erörtert werden wird.

Wie Niggli ausführt, können Kristalle als unendlich polymerisierte[4]) Koordinationsverbindungen aufgefaßt werden, wobei Atome oder Atomkomplexe (einschließlich Ionen, Moleküle usw.) in den Koordinationsecken wieder selber Koordinationsmittelpunkte sind. Die räumliche Definierung der Valenzrichtungen (Orientierung) ist vollständig. Ein Massenpartikelchen oder ein Komplex in einem Koordinationspunkte hat eine gesättigte Affinität, wenn seine Koordinationspunkte (der Komplex selbst wird als zentraler Komplex betrachtet) alle besetzt sind. Die Partikelchen, die an der Kristalloberfläche liegen, sind nicht in dieser

1) Phil. Mag. **42** (1921) 262.

2) Z. anorgan. Chem. **110** (1920) 55.

3) *AgJ* gehört sehr wahrscheinlich in eine reguläre Form und zwar zu der hexakistetraedrischen Klasse.

4) Vielleicht wäre „unendlich assoziierte" besser.

Weise gesättigt. Da sie nur in Valenzverbindung mit den inneren Partikeln stehen, so haben sie freie Valenzen, die sich außerhalb des Kristalls ausbreiten und so neue Partikelchen aus Lösungen geeigneter Konzentration festhalten können.

In Abb. 112 bedeutet 1 a die Verteilung von Ag und Br (oder Cl) im Brom- bzw. Chlorsilber. Das Ag-Atom 1 ist als zentrales Atom vollständig oder wenigstens nahezu vollständig gesättigt[1]). Ganz ähnlich ist das Br- oder Cl-Atom oder das Ion 2 gesättigt.

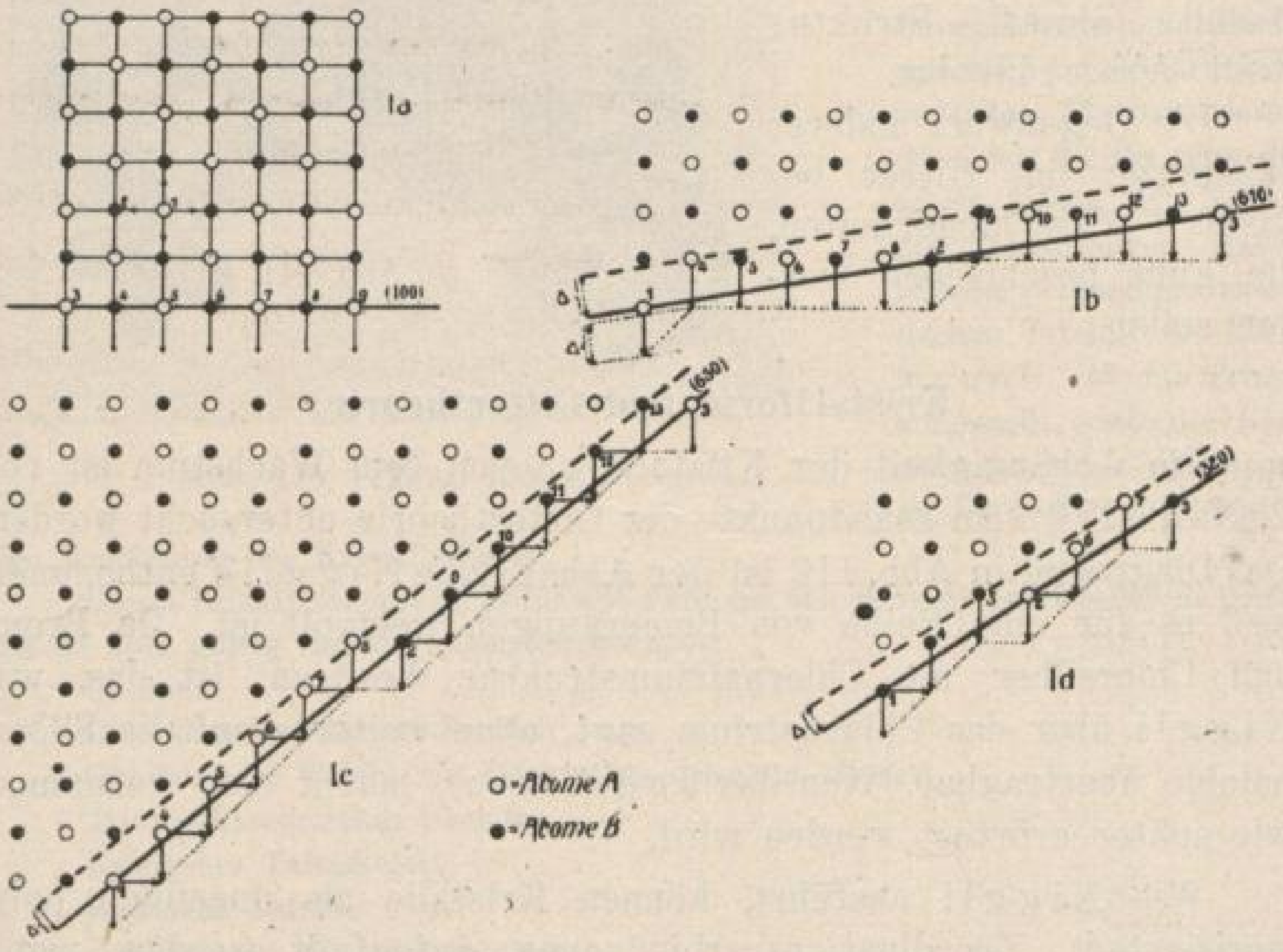


Abb. 112.

Die Linie 3-4-5-6-7-8-9 stellt die orthogonale Schnittlinie der {100}-Fläche dar, nach der der Kristall zu wachsen scheint. Die ungesättigte Valenz erstreckt sich in die Lösung und diese besteht bei heteropolaren Kristallen wie AgBr im elektrischen Felde aus den positiven und negativen Ionen. In der Abbildung stellen die Pfeile den Abstand dar, wie weit diese Kraftfelder sich erstrecken. Die Schnittlinie stellt eine Hexaederfläche dar, wobei die Ag- und und Br-Ionen schachbrettartig angeordnet sind.

1) D. h. wenn man von geringen Asymmetrien der Kraftfelder benachbarter Atome absieht, die jedoch unter besonderen Umständen für das Reaktionsvermögen des Kristalls sehr wichtig werden können.

Betrachten wir nunmehr 1 b in Abb. 112. Die Oberfläche 1-2-3 ist die Fläche $\{610\}$ und die Atome 1 bis 13 sind nicht vollständig koordinativ gesättigt. In diesem Falle liegen die ungesättigten Partikelchen nicht in einer Grenzfläche, sondern in einer Schicht von der Dicke $\triangle$. Diesen Abstand $\triangle$ darf man als ein Mehrfaches von dem Abstande von Flächen mit gleicher Dichtigkeit ansehen; in diesem Falle:

$$\triangle = (6-1)\,\delta\,\{610\}$$

Niggli nimmt als erste Annäherung an, daß die Wachstumsgeschwindigkeit senkrecht zu einer Fläche von der entsprechenden Dicke $\triangle$ abhängt. Innerhalb dieser Schicht ist die Kristallisation unvollständig, weshalb sie als innere Übergangsschicht bezeichnet wird. Je dicker diese innere Übergangsschicht ist, desto schneller wird der Kristall in der entsprechenden Richtung wachsen. Man sieht, daß dies insoweit mit dem Prinzip der Minimaloberflächenenergie im Einklang steht, als diese Oberfläche um so schneller wachsen wird, je tiefer sie abgestuft ist. Um so größer ist auch die Oberflächenenergie. Nun gibt die Fläche $\{100\}$ von Abb. 112 eine Übergangsdicke $= 0$. Deshalb ist $\{100\}$ eine Oberfläche von geringster Wachstumsgeschwindigkeit. Für die Grenzfläche $\{650\}$ im regulären System ist:

$$\delta = \frac{1}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \ldots\ldots (1)$$

wo h, k und l die Indices der Oberfläche sind. Also ist:

$$\delta\,\{650\} < \delta\,\{610\}$$

während $\delta\{100\}$ viel größer ist als $\delta\{610\}$. Nach der Wulff-Curieschen Theorie sollte die Reihenfolge der Wachstumsminima sein:

$$\{100\} \longrightarrow \{610\} \longrightarrow \{650\}$$

Es ist in der Abbildung deutlich zu sehen, daß die Dicke der Übergangsschicht für $\{650\}$ kleiner ist als für $\{610\}$. Die freie Valenzoberfläche ist weniger schief abgestuft. Nach Niggli soll also die Reihenfolge sein:

$$\{100\} \longrightarrow \{650\} \longrightarrow \{610\}.$$

Obenstehende Bedingungen zeigen demnach, daß das Problem der Vizinalflächen in Betracht gezogen ist. Bezüglich weiterer Anwendungen der Nigglischen Theorie wird auf das Original verwiesen.

Man muß die Bedeutung dieser Theorie für die Wachstumsformen der Silberhaloide zugeben und andererseits auch J. J. P. Va-

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

letons Beiträge zu diesem Problem berücksichtigen[1]). Dieser Forscher zieht in erster Linie heteropolare Kristalle in Betracht, wobei man sich vorstellen muß, daß die Ionen durch elektrostatische Kräfte wie entgegengesetzt geladene Partikelchen zusammengehalten werden. Die Ionen in der obersten Schicht eines Kristalls üben ihre elektrostatischen Kräfte zum Teil nach innen, zum Teil nach außen in der Lösung aus. Ionen, die in der Lösung in kinetischer Bewegung sind, prallen gegen die Kristalloberfläche und werden dort entweder festgehalten oder zurückgestoßen. Die angezogenen werden stark festgehalten, wenn die anziehenden Kräfte größer sind als die kinetische Energie der Ionen. Gleichzeitig haben die Moleküle des Lösungsmittels eine Neigung, die Oberfläche des Kristalls anzugreifen, so daß Wachstum oder Auflösung von dem Sättigungsgrade abhängt. Nehmen wir nun ein kubisches Gitter von AgBr oder AgCl an, wie es in Abb. 112 dargestellt ist, dann kann man sich vorstellen, daß bei jeder Bewegung eine Anzahl Ag- und Br-Ionen auf die Kristalloberfläche aufprallt und reflektiert wird. Wegen ihrer eigenen Ladung sind sie jedoch von elektrostatischen Feldern der Ionen in der Oberflächenschicht abhängig. Im ersteren Falle, wenn wir die $\{100\}$ Fläche betrachten, wird im Durchschnitt die Hälfte der aufprallenden Ionen angezogen, die andere aber abgestoßen. Denn wenn ein positiv geladenes Ag-Ion mit einem fixierten Ag-Ion zusammentrifft, wird es zurückgestoßen, aber festgehalten, wenn es mit einem fixierten Br-Ion zusammentrifft. Das Umgekehrte gilt für das negative Ion.

Die Geschwindigkeiten der aufprallenden Ionen sind verteilt nach dem Maxwellschen Gesetze und es ist anzunehmen, daß nur ein sehr kleiner Teil stark festgehalten wird, d. h. die Ionen müssen ziemlich genau die Mitte des Schachbrettfeldes treffen oder eine ganz geringe Geschwindigkeit besitzen, wofür die prozentuale Wahrscheinlichkeit sehr gering ist.

Demnach sollte die kubische Fläche einer Substanz wie NaCl nur eine geringe Anziehung, d. h. eine minimale Wachstumsgeschwindigkeit besitzen. Andrerseits hat die oktaedrische Fläche (1 c in Abb. 112), die abwechselnd aus Na- und Cl-Schichten besteht, einen ausgeprägt positiven oder negativen Charakter. Sie wird durchschnittlich die Hälfte der aufprallenden Ionen anziehen

1) Physikal. Zeitschr. **21** (1920) 606.

und die restierende Anzahl wird viel größer sein als für die kubische Fläche.

Diese Resultate sind in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß beim Wachstum der NaCl-Kristalle aus reinen wäßrigen Lösungen niemals oktaedrische Flächen auftreten. Aber wie wir gesehen haben, sind die Bromsilberkristalle der photographischen Schichten und die aus ammoniakalischen Lösungen besonders gekennzeichnet durch ein beinahe 100prozentiges Auftreten der oktaedrischen Flächen. Es ist daher gewiß, daß ein anderer Faktor aufgetreten ist, der das Wachstum dieser Flächen im Verhältnis zu den kubischen Flächen verzögert hat. Valeton weist darauf hin, daß NaCl aus wäßrigen Lösungen, die viel Harnstoff enthalten, in Oktaedern kristallisiert. Er hält es für wahrscheinlich, daß eine annehmbare Erklärung in der Adsorption des Harnstoffs durch die stark elektrischen Flächen des Oktaeders zu finden ist, die durch den Harnstoff geschützt werden.

Wenn man annimmt, daß Harnstoff sich in der Lösung verhält wie $\overset{+}{\ } C - \overset{-}{O} \begin{smallmatrix} \nearrow NH_2 \\ \searrow NH_2 \end{smallmatrix}$ d. h. wie ein amphoterer Körper mit einem stark elektrischen Moment, so scheint diese Erklärung sehr annehmbar. Bei den Silberhaloiden, bei denen man annehmen kann, daß die Gelatine dieselbe Rolle spielt, werden aber auch oktaedrische Flächen beobachtet, wie bei den AgBr-Kristallen aus gelatinefreien ammoniakalischen Lösungen. Diese Lösungen enthalten jedoch entweder einen Überschuß von Bromsalz oder Ammoniak, so daß Komplexionen vom Typus:

$$\overset{+}{K}\,\overset{-}{(AgBr_2)},\ \overset{+}{K}\,\overset{-}{(Ag_2Br_3)},\ \overset{+}{(Ag(NH_3)_2}\,\overset{-}{Br}$$

vorhanden sind. Nun können wir uns vorstellen, daß diese Komplexe sowohl durch die hexaedrischen wie auch durch die oktaedrischen Flächen adsorbiert werden. Für die oktaedrischen Flächen ist das Wachstum stärker gestört als für die hexaedrischen.

Wie die Verfasser schon an anderer Stelle gezeigt haben[1]), müssen Spuren von fremden Substanzen, vor allem polyvalenter Ionen, besonders beachtet werden. Die Vorstellungen Nigglis und Va-

1) E. P. Wightman, A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard, „Structure of the photogr. Emulsions". Transact. Faraday Soc. **19**, Nr. 56 (Okt. 1923).

letons bilden wohl wertvolle Gesichtspunkte für die weitere Forschung, sie geben aber keine völlige Lösung des Problems[1]).

Korngröße und Verteilung.

C. E. K. Mees[2]) hat zuerst den Gedanken ausgesprochen, daß die Verteilung der Korngröße in einer photographischen Emulsion eine wichtige Rolle bei der Bestimmung der photographischen Eigenschaften spielt. Untersuchungen über die Größenverteilung wurden im hiesigen Laboratorium von den Verfassern im Jahre 1920 begonnen. Unsere Arbeit wurde lebhaft angeregt durch die Publikationen von Svedberg[3]) und von Slade und Higson[4]). Der erstere zeigte, daß in ein und derselben Emulsion die größeren Körner eine höhere Empfindlichkeit besitzen als die kleineren. Er führte eine wertvolle Arbeitsmethode ein für die Bestimmung der Kornzahl, die durch Belichtung in einer einzelnen Kornschicht entwickelbar gemacht worden waren. Die entwickelten (Silber-)Körner wurden mit Chromsäure gelöst und die zurückbleibenden nicht angegriffenen Körner gezählt. Slade und Higson[5]) wiesen darauf hin, daß eine Emulsion für Reproduktionszwecke, d. h. eine sehr hart arbeitende, das geeignetste Material ist, wenn die Körner von ungefähr gleicher Größe sind. Wenn auch Svedbergs Untersuchungen gezeigt hatten, daß ein gewisser Zusammenhang zwischen Korngröße (parallel projizierte Oberfläche) und Empfindlichkeit existiert, so war es doch klar, daß dieses Verhältnis ein statistisches, und nicht ein absolutes ist, da Körner von ungefähr derselben Größe Unterschiede in der Empfindlichkeit zeigten. Das wurde definitiv durch F. C. Toy[6]) bestimmt, der zeigte, daß Körner gleicher Größe, Form und Flächenorientierung verschiedene Empfindlichkeit haben können. Jede Theorie über Emulsions- (bzw. Platten-)Empfindlichkeit die aus Beobachtungen über Kornempfindlichkeit abgeleitet wird, muß daher auf statistische Betrachtungen gegründet werden[7]).

---

1) S. auch: Spangenberg, Zeitschr. f. Kristallogr. 59 (1924) 383; K. Kohlschütter und C. Egg, Helvet. Chim. Act. 8 (1925) 470.

2) Journ. Frankl.-Inst. **179** (1915) 141.

3) Z. wiss. Photogr. **20** (1920) 36.

4) Phot. Journ. **59** (1919) 260.

5) Phot. Journ. **59** (1919) 260.

6) Phot. Journ. **61** (1921) 417.

7) Siehe Sheppard, Wightman und Trivelli, Journ. Frankl. Inst. **194** (1922) 485.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Die Bestimmung der Korngrößen-Frequenz der Emulsionen ist daher wichtig und ein wesentlicher Fortschritt in der Begründung einer wissenschaftlichen Theorie der photographischen Emulsionen. Man wird aus der Art der im folgenden vorgeführten Daten erkennen, daß Bestimmungen über Korngröße und -Gleichförmigkeit wertlos sind, wenn sie nicht auf quantitativen, d. h. statistischen Bestimmungen beruhen.

Korngröße und Dispersität.

In vielen Diskussionen über die Eigenschaften von Kolloiden und Suspensionen werden die Ausdrücke Korn, Korngröße und Dispersität ohne genügende Unterscheidung und Definition gebraucht. Dispersität wird als der reziproke Wert für Korngröße genommen, aber die letztere ist unzureichend definiert; auch wird kein Unterschied zwischen Primärpartikelchen und solchen höherer Ordnung gemacht[1]). Das erste statistische Datum für eine Emulsion ist daher die Größenfrequenz ihrer Primärteilchen, die möglicherweise später für wirkliche Abweichungen infolge der Bildung von sekundären Aggregaten und solcher höherer Ordnung zu korrigieren ist. Von den verschiedenen möglichen Methoden[2]) haben wir hauptsächlich zwei benutzt, nämlich:

a) die mikrographische Analyse,
b) die Sedimentationsanalyse.

Die mikrographische Analyse.

Diese Methode beruht auf der Herstellung einer Emulsionsschicht von der Dicke nur eines Korns, die gut verteilt sein muß, so daß keine Zusammenklumpung der Körner eintritt. Die Flächengrößen in paralleler Projektion werden alsdann an einer großen Anzahl von Körnern gemessen und nach verschiedenen Größenklassen eingeordnet[3]). Von diesen Größenfrequenzen werden Kurven

1) Eine gute Definierung wurde von W. Mecklenburg geliefert. Z. anorgan. Chem. **74** (1912) 207; **84** (1913) 121.

2) Vgl. E. P. Wightman und S. E. Sheppard, J. phys. Chem. **25** (1921) 561.

3) Größenklasse oder Größenintervall ist hier die statistische Variable (vgl. G. Udny Yule, Theory of Statistics, Part 2; The Theory of Variables, S. 75; C. Griffin & Co., London). Die Art, in der die Beobachtungen über die sukzessiv gleichen Intervalle der Skala verteilt sind, wird als die Frequenzverteilung der Variablen bezeichnet.

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

konstruiert, wobei die „Frequenz", die Zahl pro tausend als Ordinate, und die „Größenklasse" als Abszisse genommen wird. Wenn nun eine Variation durch diskrete Abstufungen eintritt, die relativ groß ist im Verhältnis zu dem Spielraum der Variablen, dann ist nur ein geringer Spielraum in bezug auf eine „Klassengröße" vorhanden; ist aber die Variation eine kontinuierliche, oder ihre diskrete Abstufung sehr gering im Verhältnis zu dem Spielraum der Variablen, dann ist keine natürliche Klassengröße vorhanden und ihre Wahl ist eine Sache des praktischen Urteils. (S. Udny Yule.) Als Variable für die Bromsilberkörner kann man entweder den „Durchmesser" oder die „Oberfläche bei paralleler Projektion" nehmen. Die letztere wurde direkt an photographischen Vergrößerungen (s. u.) mit Hilfe eines Polarplanimeters gemessen. Durch eine Reihe von Messungen konnte die Tatsache festgestellt werden, daß für eine große Zahl von Emulsionen die zentrische Symmetrie der Körner für die Berechnung der projektierten Oberfläche aus dem Durchmesser die Formel genügt: $f(\frac{d}{2})^2$, wo d der mittlere Durchmesser ist[1]).

Experimentelles.

Die Methode mit der Camera lucida mit nachfolgender Vergrößerung der Umrisse wurde von Sheppard für Schmirgelkörner und von Sheppard und Wightman[2]) später für Bromsilberkörner angewendet. Sie wurde aber als zu langwierig befunden und durch direkte Mikrophotographie ersetzt. Diese Arbeit verlangt die höchstmögliche Vergrößerung mit dem besten Auflösungsvermögen, um genaue Messungen zu liefern. Kleine anscheinend kugelige Körner sind photographisch von Bedeutung, selbst wenn der Durchmesser kleiner ist als die Wellenlänge des Lichtes. Der Apparat besteht aus einem Zeißmikroskop mit photographischem Stativ, aplanatischem Kondensor N. A. 1,40; und dem für Massenarbeit besonders geeigneten Bausch & Lomb-Objektiv f = 1,9 mm; Ölimmersion N. A. 1,30 in Verbindung mit einem Zeißkompensationsokular 6 ×. Später wurde Zeiß Homal IV benutzt, ein negatives Linsensystem, das statt eines Okulars eine größere Bildebene liefert, so daß man scharfe Bilder bis zu 20/25 cm erhalten kann. Damit kann man die doppelte Anzahl von Körnern in einer Operation photographieren.

1) S. auch H. Green, J. Frankl. Inst. **192** (1921) 637.
2) J. phys. Chem. **25** (1921) 561.

In Tabelle I sind die Unterschiede zwischen der mikrophotographischen Methode (vor der Anwendung des Homalsystems) und der Methode mit der Camera lucida angegeben. Das Auflösungsvermögen der beiden Systeme wurde berechnet nach der Formel:

$$d = {}^1/_2 \frac{\lambda}{n \cdot \sin \mu} = {}^1/_2 \frac{\lambda}{N.A.}$$

Tabelle I.

	Mikrophotographisches System	Camera lucida-System
1. Wellenlänge des verwendeten Lichtes	480 m μ	580 m μ
2. N. A. für jedes System	1,3 N. A. bisweilen (1,4 N. A.)	1,3 N. A.
3. Theoretisches Auflösungsvermögen	0,19 μ	0,22—0,30 μ
4. Vergrößerung auf Mattglas und Papier	2500 fach	4000 fach
5. Vergrößerung des Negativs und der Zeichnung	4 fach	2,5 fach
6. Totale Vergrößerung	10 000 fach	10 000 fach
7. Balgenlänge	56 cm	—
8. Gesamtfeld des Mikroskops auf Mattglas und Papier	292,6 cm² = 19,3 cm Durchmesser	
9. Teil des Gesamtfeldes benutzt (Mittel)	(12,7 17,78) cm² = 225,8 cm²	12,7 cm Durchm. = 126,7 cm²
10. Vergrößertes Feld.	3612,8 cm² 67,8 cm Durchmesser	782,2 cm² = 31,75 cm Durchmesser
11. Teil des vergrößerten Feldes verwendet	(24,2 × 29,3) cm² = 30,0 cm Durchm.	792,2 cm²
12. Wirkliches Feld auf dem mikroskopischen Objektträger	$7{,}066 \times 10^{-6}$ cm²	$7{,}922 \times 10^{-6}$ cm²

Die benutzte Vergrößerung ist 2500fach, was nur wenig hinter der Grenze des theoretischen Auflösungsvermögens des Systems steht. Das Negativ wird alsdann viermal vergrößert, so daß man eine effektive Vergrößerung von 10 000 erhält. Man benutzt eine Chininbisulfatlösung als Filter, um die ultravioletten Strahlen abzuschneiden, ferner ein Wratten H.-Filter und reguliert Exposition und Entwicklung bis zum Optimum des Kontrastes. Diese Absicht wird durch das hohe Brechungsvermögen des Bromsilbers unter-

stützt. Wir benutzen Wratten „M“-Platten und entwickeln in Eastman Standard M. Q.-Entwickler 5 Minuten bei 20°. Die Vergrößerungen wurden auf glänzendem Bromsilberpapier kopiert. Für die Messungen werden die Körner auf jedem Mikrophotogramm numeriert, dann direkt klassifiziert mittels eines Spezialmaßstabes und die Größenklassenzahlen auf einer Liste notiert. Die Ergebnisse einer Anzahl dieser Listen werden wieder auf einer anderen Liste umgeordnet. Der Maßstab ist aus Stahl angefertigt, 10 cm lang, 1 mm dick und 1,5 cm breit. Die zwei oberen Längsecken sind schräg abgeschnitten und mit drei verschiedenen Maßstäben graduiert, zwei auf der einen, eine dritte auf der andern Seite. Jede Gruppe von Messungen stellt ein Größenklassenintervall in mμ bei 10000facher Vergrößerung dar. In Tabelle 2 sind die Intervalle in mμ reproduziert, zugleich mit den Grenzen der Größenklassen und der mittleren Größe, ausgedrückt in Oberflächen (f $(\frac{d}{2})^2 = \pi (\frac{d}{2})^2$ in μ^2 und den entsprechenden Klassenzahlen.

Ungewöhnlich geformte Körner werden stets mit dem Planimeter gemessen. Die drei am meisten in den käuflichen Emulsionen vorkommenden Formen sind regelmäßige Sechsecke (Tafeln) abwechselnd mit ungleichzeitigen Sechsecken bis zu annähernd regelmäßigen Dreiecken und regelmäßigen Sechsecken (vgl. Abb. 102—107).

Betreffs der Herstellung der photographischen Platten von nur einer Kornschicht verweisen wir auf unsere Veröffentlichungen. Die mit dem oben beschriebenen Maßstabe erhaltenen Ergebnisse wurden auf eine gemeinschaftliche Basis umgerechnet und die Kornzahl in je einer Klasse graphisch als Ordinate und die betr. mittlere Größenklasse als Abszisse gezeichnet.

Wir wollen an dieser Stelle nicht die mögliche Genauigkeit der Methode näher erörtern, sondern verweisen in dieser Beziehung auf eine unserer Veröffentlichungen[1]).

Es wurde gefunden, daß die mittlere Abweichung in Prozenten von jeder Gruppe $\pm$ 6,4 % ist, während der mittlere Fehler in der mittleren Korngrößenbestimmung $\pm$ 2,8 % und der in der Bestimmung der Kornzahl pro Oberflächeneinheit $\pm$ 4,0 % ist. Die methodischen Fehler sind daher nicht groß.

Es verdient hier ein Beispiel von den Resultaten angeführt zu werden, die man erhält, wenn man sie in einer Größenfrequenzkurve

1) E. P. Wightman, A. P. H. Trivelli und S. E. Sheppard, Journ. Phys. Chem. **27** (1921) 1.

Tabelle 2.

Klassifikation der Korngrößen.

Klassen-Nr.	I			II		
	Grenzklassengröße in μ^2	Grenzklassengröße in $\mu \times 10$	Mittlere Klassengröße in μ^2	Grenzklassengröße in μ^2	Grenzklassen größe in $\mu \times 10$	Mittlere Klassengröße in μ^2
1	0,03—0,1	2,00— 3,53	0,065	0,03—0,2	2,00—5,05	0,11
2	0,1—0,2	3,53—5,05	0,15	0,02—0,4	5,05—7,13	0,3
3	0,2—0,3	5,05—6,18	0,25	0,4—0,6	7,13—8,74	0,5
4	0,3—0,4	6,18—7,13	0,35	0,6—0,8	8,74—10,09	0,7
5	0,4—0,5	7,13—7,98	0,45	0,8—1,0	10,09—11,28	0,9
6	0,5—0,6	7,98—8,74	0,55	1,0—1,2	11,28—12,36	1,1
7	0,6—0,7	8,74—9,44	0,65	1,2—1,4	12,36—13,35	1,3
8	0,7—0,8	9,44—10,09	0,75	1,4—1,6	13,35—14,27	1,5
9	0,8—0,9	10,09—10,69	0,85	1,6—1,8	14,27—15,14	1,7
10	0,9—1,0	10,69—11,28	0,95	1,8—2,0	15,14—15,95	1,9
11	1,0—1,1	11,28—11,83	1,05	2,0—2,2	15,95—16,74	2,1
12	1,1—1,2	11,83—12,36	1,15	2,2—2,4	16,74—17,48	2,3
13	1,2—1,3	12,36—12,86	1,25	2,4—2,6	17,48—18,19	2,5
14	1,3—1,4	12,86—13,35	1,35	2,6—2,8	18,19—18,88	2,7
15	1,4—1,5	13,35—13,82	1,45	2,8—3,0	18,88—19,54	2,9
16	1,5—1,6	13,82—14,27	1,55	3,0—3,2	19,54—20,18	3,1
17	1,6—1,7	14,27—14,71	1,65	3,2—3,4	20,18—20,80	3,3
18	1,7—1,8	14,71—15,16	1,75	3,4—3,6	20,80—21,40	3,5
19	1,8—1,9	15,16—15,56	1,85	3,6—3,8	21,40—22,00	3,7
20	1,9—2,0	15,56—15,95	1,95	3,8—4,0	22,00—22,57	3,9
21	2,0—2,1	15,95—16,35	2,05	4,0—4,2	22,57—23,12	4,1
22	2,1—2,3	16,35—16,74	2,15	4,2—4,4	23,12—23,67	4,3
23	2,2 -2,3	16,74—17,11	2,25	4,4—4,6	23,67—24,20	4,5
24	2,3—2,4	17,11—17,48	2,35	4,6—4,8	24,20—24,72	4,7
25	2,4—2,5	17,48—17,84	2,45	4,8—5,0	24,72—25,22	4,9
26	2,5—2,6	17,84—18,19	2,55	5,0—5,2	25,22—25,73	5,1
27	2,6—2,7	18,19—18,55	2,65	5,2—5,4	25,73—26,22	5,3
28	2,7—2,8	18,55—18,88	2,75	5,4—5,6	26,22—26,70	5,5
29	2,8—2,9	18,88—19,21	2,85	5,6—5,8	26,70—27,17	5,7
30	2,9—3,0	19,21—19,54	2,95	5,8—6,0	27,17—27,04	5,9
31	—	—	—	6,0—6,2	27,64—28,10	6,1
32	—	—	—	6,2—6,4	28,10—28,55	6,3
33	—	—	—	6,4—6,6	28,55—28,99	6,5
34	—	—	—	6,6—6,8	28,99—29,42	6,7
35	—	—	—	6,8—7,0	29,42—29,85	6,9
36	—	—	—	7,0—7,2	29,85—30,27	7,1

oder in einer totalen Oberflächenfrequenzkurve ausdrückt. Dies erzielt man, wenn man die Werte von y (Frequenz) der ausge-

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

glichenen oder berechneten Werte von x (mittlere Klassengröße) mit einer Konstante N (= 1/1000 der Anzahl Körner pro qcm der Platte) multipliziert.

Wir kommen nunmehr zu der Ausgleichung und Anpassung der Kurven an die Daten. Während die Verteilung der Korngrößen nur durch die koordinative Ordnung der x- und y-Werte dargestellt wird, ist es klar, daß für die Billionen Körner in einem großen Emulsionsquantum eine kontinuierliche glatte Kurve die beste Darstellung geben wird, da zufällige und experimentelle Schwankungen ausgeglichen werden.

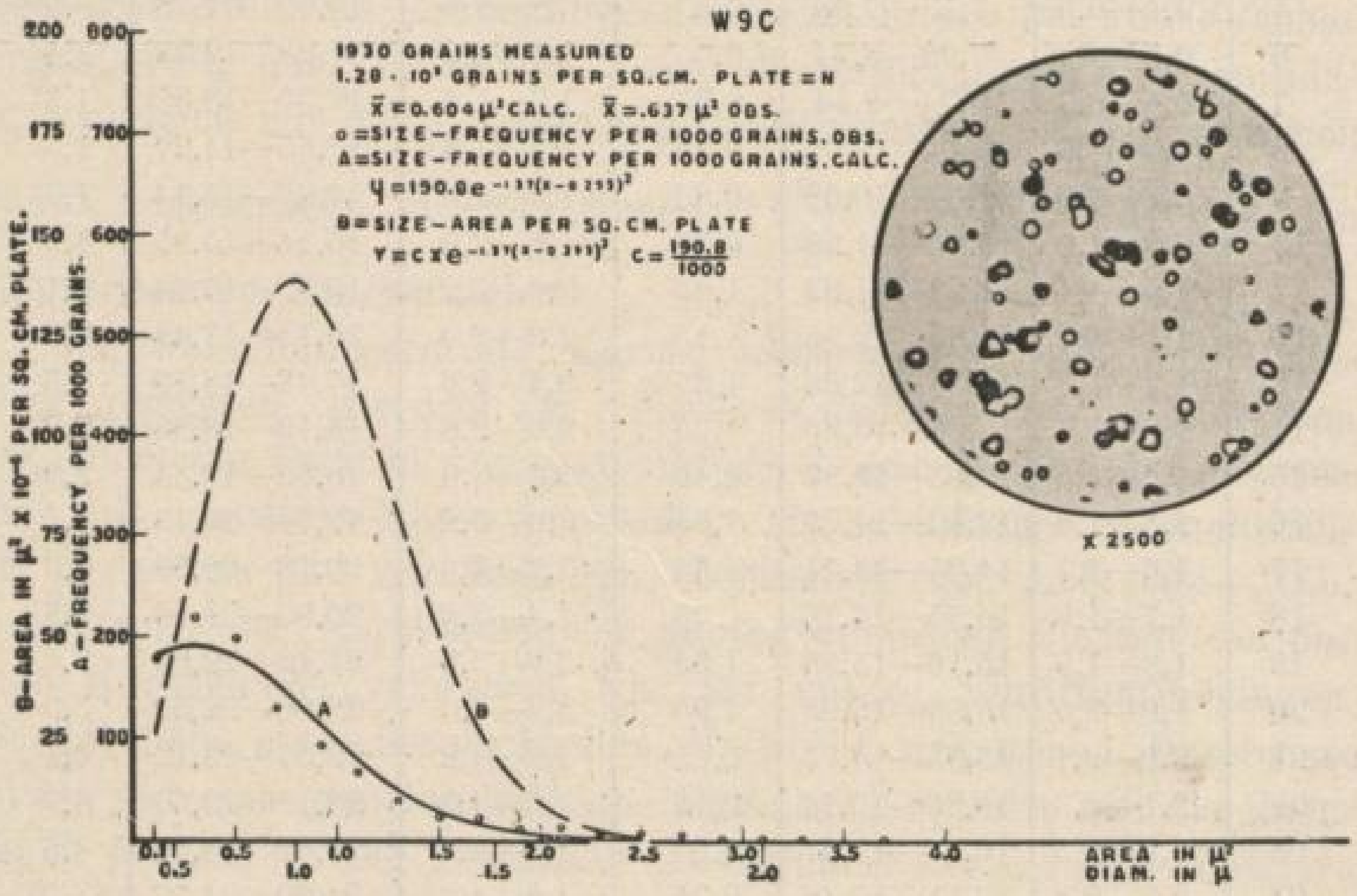


Abb. 113.

Bei der Feststellung solcher Kurven und Formeln leiteten uns zwei Gesichtspunkte. Zunächst die Anpassung kontinuierlicher Kurven an die Daten, wie schon auseinandergesetzt wurde, sodann suchten wir, wenn möglich, Funktionen zu erhalten, die in gewissem Maße fundamentale Gesetze der Präzipitation und Dispersion ausdrücken würden.

Dies führte zu einem immer weiter ausgedehnten Studium der Wahrscheinlichkeitsrechnung bei der Anwendung der Daten. Anfänglich schien es, als ob verhältnismäßig einfache Formeln des normalen Gaußschen Fehlergesetzes angewendet werden könnten. Da die Verteilungen an verschiedenen Orten in bezug auf den Ur-

sprung liegen, so wurde die folgende modifizierte Form des Fehlergesetzes angewendet:

$$y = y_0 e^{-k(z-a)^2} \qquad \text{I}$$

wo y die Frequenz (pro 1000 Körner) darstellt, y die Maximum-Ordinate, k die „Präzisions"-Konstante, z die Größenklasse als Durchmesser, a die Lage der Modus auf der Achse der Größenklasse.

In vielen Fällen, besonders mit „feinkörnigen" Emulsionen wurden keine Maximumordinaten gemessen, da es unmöglich war, die Messungen über die Grenze mikroskopischen Auflösungsvermögens hinaus auszudehnen. Solche Verteilungen konnten, wie sich zeigte, dargestellt werden durch die Exponentialgleichung:

$$y = y_0 e^{-kz} \qquad \text{II}$$

Hier ist y der Schnitt zwischen Kurve und y Axe. Dies Exponentialfrequenzkurven stellen jedoch nur einen Teil der ganzen Kurve dar.

In jedem Falle waren die Werte der Konstanten in der Gleichung als eine erste Annäherung berechnet und alsdann nach der Methode der kleinsten Quadrate korrigiert, um die passendsten Kurven der ausgewählten Form zu geben. So weit die Anwendungen dieser Kurven in Frage kommen, d. h. in Beziehung zu den photographischen charakteristischen Eigenschaften, wie sie in der H & D-Kurve zum Ausdruck kommt, ist die Form der Funktion von untergeordneter Bedeutung; in Wirklichkeit würde die einfachste Form die wünschenswerteste sein. Bei diesen Anwendungen ist die Größenfrequenzkurve selbst nicht wichtig, wohl aber die Oberflächengrößenfrequenzkurve pro Einheitsoberfläche der Platte. Wie oben erwähnt, erhält man diese Kurve, wenn man die Werte von y (Frequenz) auf der berechneten Frequenzkurve mit den entsprechenden Werten x (mittlere Klassengröße) und mit einer Konstante N ($= {}^1/_{1000}$ der Anzahl der Körner pro qcm der Platte) multipliziert.

Es war schon frühzeitig gefunden worden, daß Gleichungen der obenstehenden Formen I und II angewendet werden könnten für die gleichförmige Oberflächenklassifikation der Körner (bei paralleler Projektion). Während dieser empirischen Anwendung zeigte es sich, daß das normale Fehlergesetz nicht die geeignete Vorstellung geben konnte, weil mathematisch die Gleichung:

$$y = y_0 e^{-k(z-a)^2},$$

wo z der Durchmesser ist, nicht in dieselbe Form umgewandelt werden konnte, wenn man anstatt z seine aequivalente Oberfläche setzt, da die Variable in dem Exponenten dann in der halben Potenz

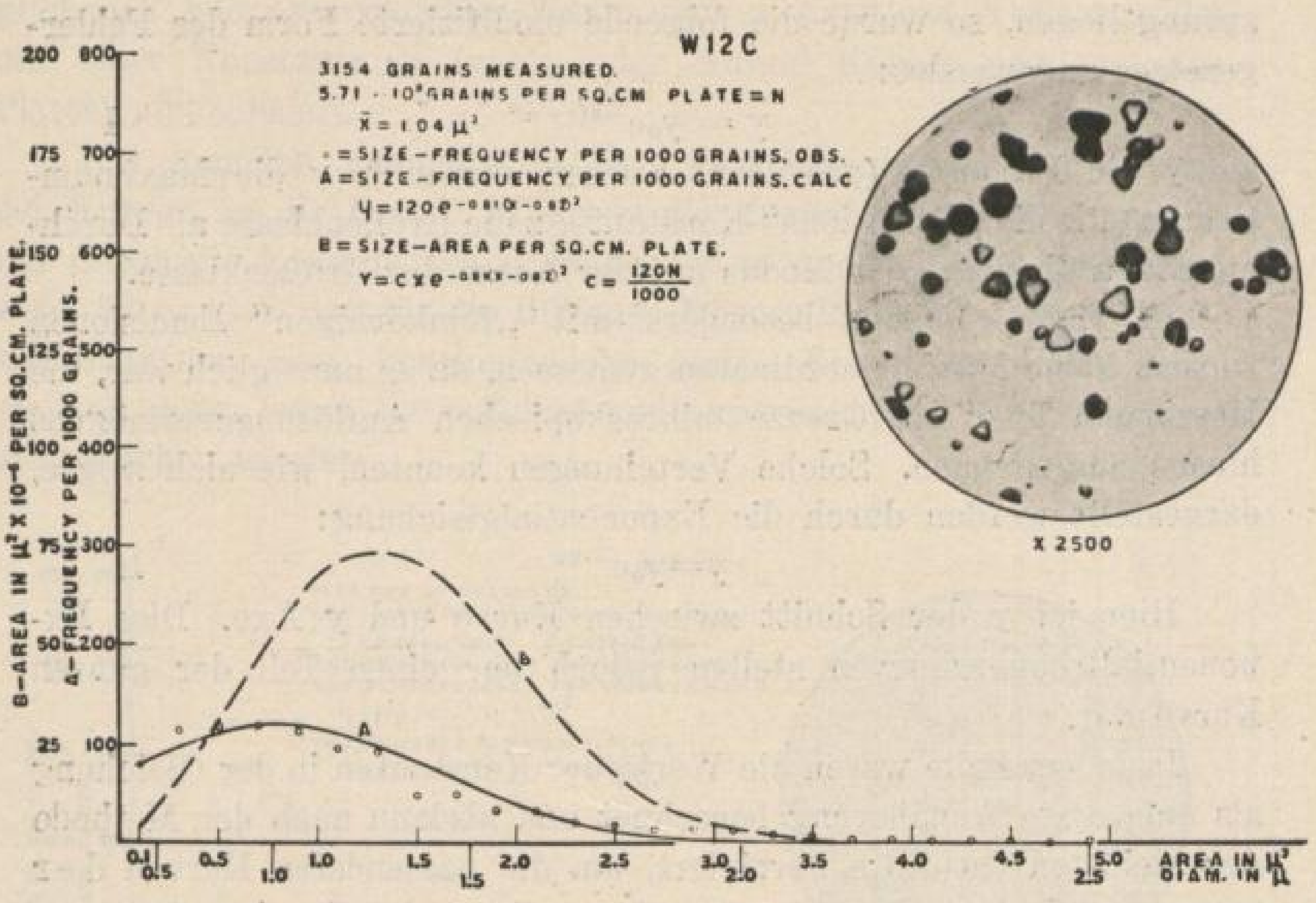


Abb. 114.

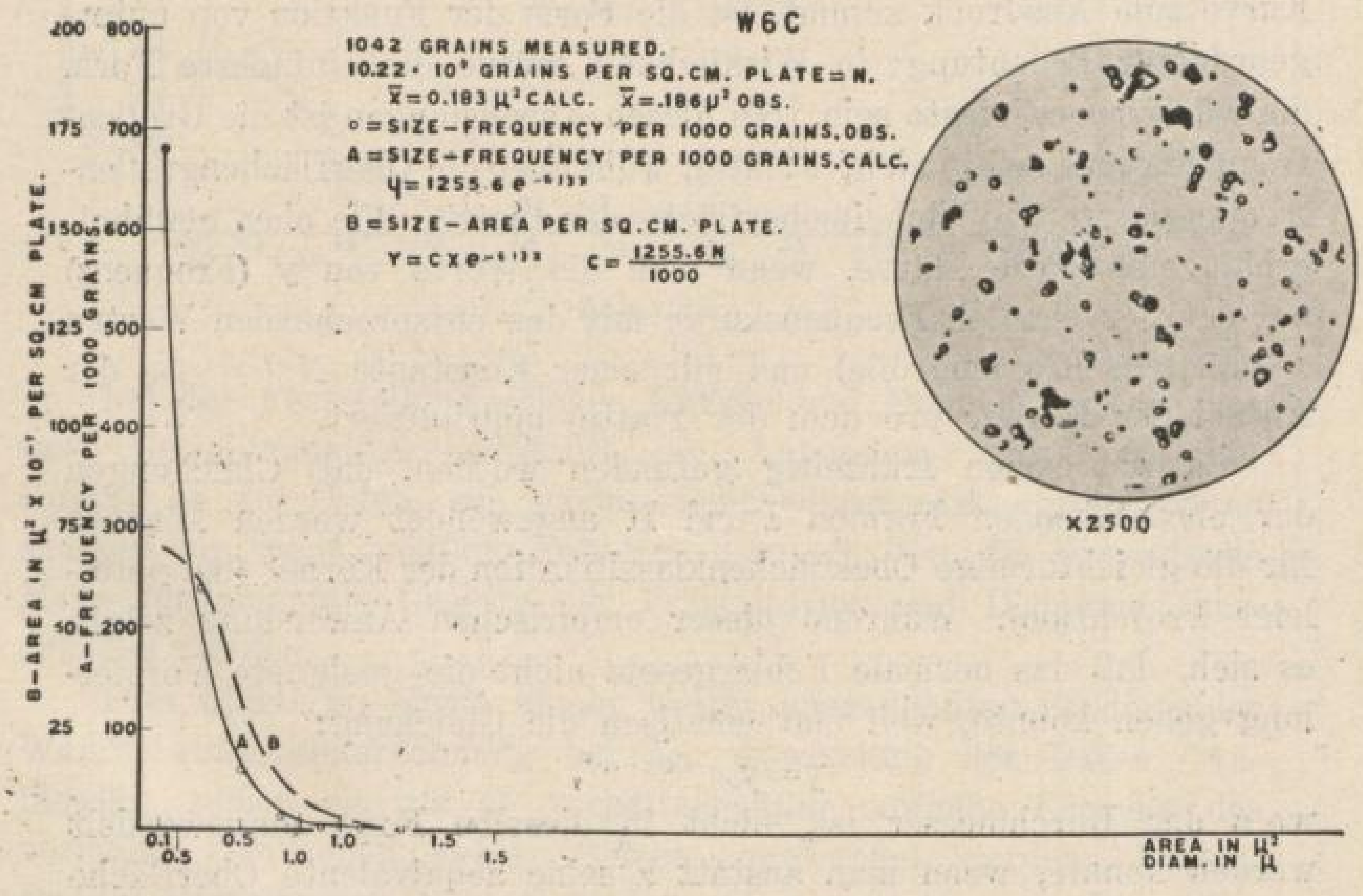


Abb. 115.

geändert wird. Wir zeigen jedoch in den Abbildungen 113, 114 und 115 Beispiele von Frequenzverteilungen, die gut durch diese Formel repräsentiert werden.

Die Oberflächengrößenkurven pro Einheit Oberfläche erhält man nach der Formel:

$$\gamma = \frac{N}{1000} \frac{\pi}{4} z^2 y = \frac{\pi}{4} z^2 \frac{N}{1000} y_0 e^{-k(z-a)^2}$$

$$\text{oder } \gamma = \frac{N}{1000} \frac{\pi}{4} z^2 y = \frac{\pi}{4} z^2 \frac{N}{1000} e^{-kz}$$

Statistische Daten, die man auf diese Weise gewinnt, sind folgende:

a) Mittlere Größe der Partikelchen.
b) Anzahl Körner pro qcm.
c) Maximale Größe der Körner.
d) Äquivalente Maße und Volumen der Körner.
e) Dicke der Körner.

In Tabelle III sind die Resultate für eine Anzahl verschiedener Emulsionstypen zusammengestellt.

Tabelle III.
Korn-Charakteristik.

Plattensorte	Körner pro qcm = N	Gramm Silberhaloid pro qcm der Platte	Prozent an Silberhaloid auf 1 qcm	Durchschnittliche Korngröße	
				Äquivalenter Durchm. in μ	Projizierte Oberfläche in μ^3
Process A (lantern slide)	$4{,}30 \times 10^9$	0,000 840	31,4	0,383	0,115
Process B	$0{,}668 \times 10^9$	0,001 366	33,6	0,844	0,560
Process C [1])	$3{,}08 \times 10^9$	0,001 422	35,4	0,874	0,60
Positive emulsion . .	$1{,}853 \times 10^9$	0,000 870	36,8	0,704	0,389
Med. Speed A	$2{,}11 \times 10^9$	0,001 213	33,4	0,757	0,450
Med. Speed B	$0{,}94 \times 10^9$	0,001 300	32,5	0,799	0,502
Med. Speed C	$1{,}50 \times 19^9$	0,001 677	33,9	1,41	1,567
High Speed A	$0{,}656 \times 10^9$	0,001 350	37,1	0,966	0,732
High Speed B	$0{,}478 \times 10^9$	0,001 470	33,7	1,67	2,198
Experimental emulsion No. 1	$5{,}690 \times 10^9$	—	—	0,461	0,167
Experimental emulsion No. 2	$1{,}660 \times 10^9$	—	—	0,950	0,710

[1]) Dies ist eine panchromatische Emulsion.

Tabelle III (Fortsetzung)

Korn-Charakteristik.

Plattensorte	Durchschnittliche Korngröße					Maximale Korngröße, Beob. in μ^2=M	y_0	K	α
	Äquiv. vol. in μ^3	Gew. in gms $\times 10^{12}$	Dicke in μ für Kugeln	Dicke in μ für Platten	Dicken Durchmesser				
Process A (lantern slide)	0,0301	0,195	0,386	0,262	1 : 1	1,2	4000,0	5,81	0
Process B	0,317	2,05	0,846	0,566	1 : 1	1,6	340,4	8,95	0,555
Process C[1]	0,0711	0,46	0,710	0,767	1 : 1,2	3,2	286,7	4,72	0,630
Positive emulsion	0,0726	0,47	0,518	0,187	1 : 3,8	2,2	573,5	2,52	—
Med Speed A	0,0889	0,575	0,554	0,198	1 : 3,8	6,2	1068,0	2,98	—
Med. Speed B	0,213	1,38	0,740	0,424	1 : 1,9	6,2	276,9	4,27	0,533
Med. Speed C	0,173	1,12	0,691	0,110	1 : 12,8	8,4	221,6	4,27	0,790
							32,2	12,20	1,860
High Speed A	0,318	2,06	0,846	0,435	1 : 2,2	8,6	110,2	0,953	—
							310,9	3,36	—
High Speed B	0,476	3,08	0,976	0,216	1 : 7,7	12,6	200,0	2,78	0,758
							30,3	6.45	2,046
Exper. emuls. No. 1	—	—	—	—	—	1,4	2375,3	4,75	—
Exper. emuls. No. 2	—	—	—	—	—	2,8	235,2	3,06	0,575

Die benutzten Formeln sind meistens genügend genau zur Feststellung der Beziehung zwischen den Größenfrequenzen und den photographischen Eigenschaften und, wie von L. Silberstein nachgewiesen wurde, können diese sogar bisweilen ersetzt werden durch einfache äquivalente Polygone. Wenn man sie aber anwenden will auf den Präzipitationsprozeß, so gelten sie nicht mehr. Bei weiteren Untersuchungen wurde gefunden, daß die Verteilungskurve zu schief war, um einer symmetrischen Kurve vom Gauß-schen Typus angepaßt werden zu können. Herr R. Loveland von unserm Laboratorium zeigte, daß die Formel inkorrekt ist, wenn man die Logarithmen der beobachteten Frequenzen gegenüber den Klassengrößen aufzeichnet. Die Kurve, welche man erhält, soll eine umgekehrte Parabel sein, da wir die Logarithmengleichung erhalten:

[1]) Dies ist eine panchromatische Emulsion.

$$(x-\alpha)^2 = -4\alpha\,(y'-\beta),$$
$$\text{wo } y' = \ln y,\ \alpha = \tfrac{1}{4}\,k \text{ und } \beta = \ln\alpha.$$

Dies war indessen nicht der Fall. Herr Loveland versuchte dann, die Gaußsche Gleichung mit logarithmischen Exponenten, da die Stelle der Punkte für den Logarithmus sowohl von x wie von y mit der parabolischen Formel übereinstimmt[1]).

$$(x' - \alpha)^2 = -4a(y'-\beta),$$
$$\text{wo } x' = \ln x,\ y' = \ln y$$
$$\text{also } y = Ae^{-k(\ln x - \alpha)^2}$$

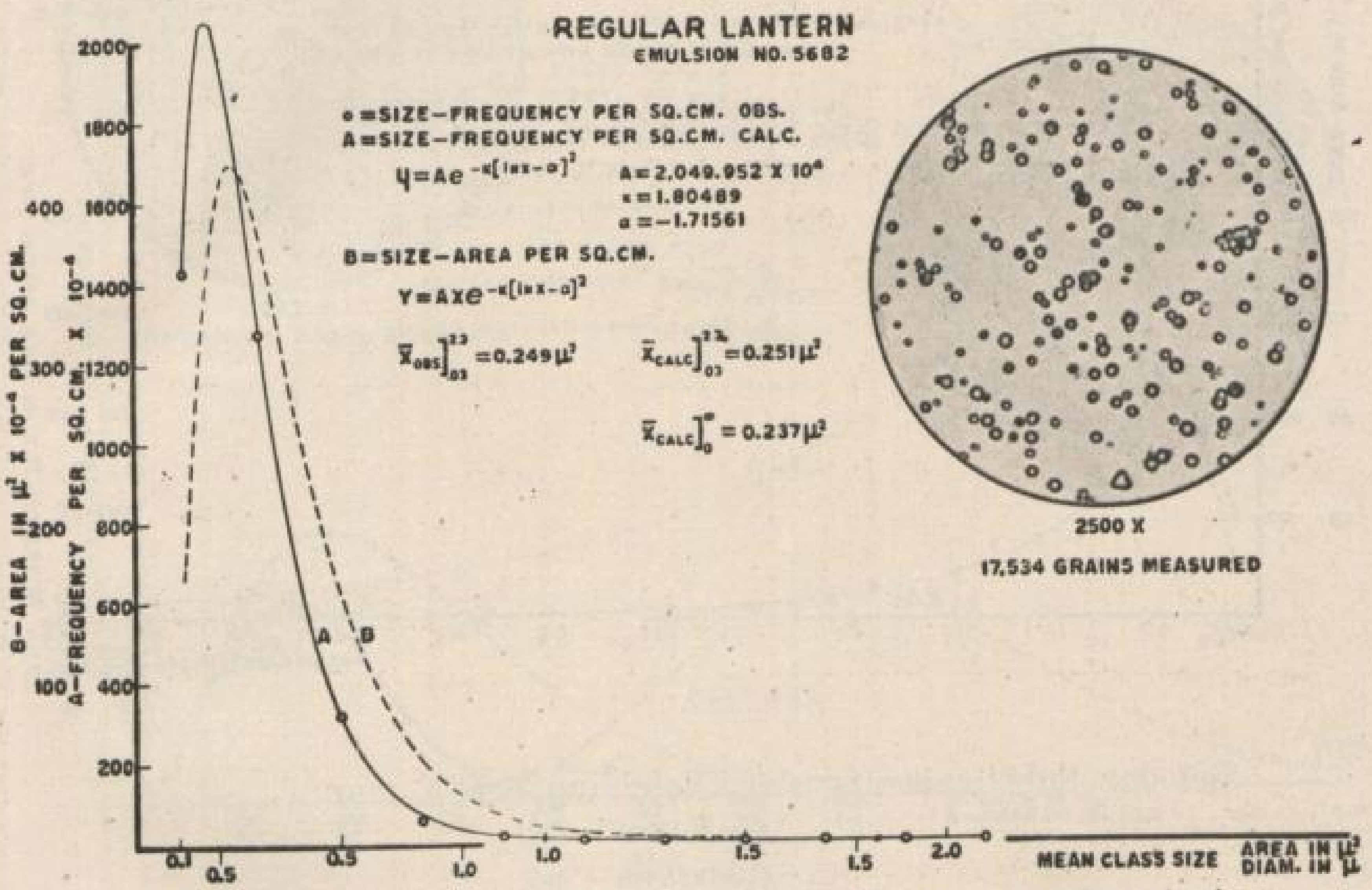


Abb. 116.

Mathematische Ausdrücke eines Typus eignen sich viel besser als die normale Fehlerfunktion für die Daten verschiedener Emulsionen. Graphische Beispiele werden in Abb. 116 und 117 gegeben.

1) Nachdem diese Gleichung von R. Loveland ausgearbeitet worden war fanden wir in der Literatur, daß eine logarithmische Formel dieses Typus schon vorher von D. Mc. Alister gefunden worden war. Proc. Roy. Soc. (Nov. 1879) **29**, 367, wobei er die Voraussetzung machte, daß das geometrische Mittel der wahrscheinlichste Wert einer statistischen Serie ist. Kapteyn und van Uven (Skew Frequeney Curves; 2 Paper, Groningen 1916) haben unter theoretischen Voraussetzungen auch eine solche Formel als besonderen Fall ihrer allgemeinen Methode abgeleitet).

Eine weitere Eigenschaft dieses Gleichungstypus besteht darin, daß er die Darstellung sowohl von Frequenzen der Durchmesser wie der Oberflächen bei paralleler Projektion zuläßt. Wenn x die Oberfläche bei paralleler Projektion der Durchmesser z ist, dann ist $x = \pi z^2$.

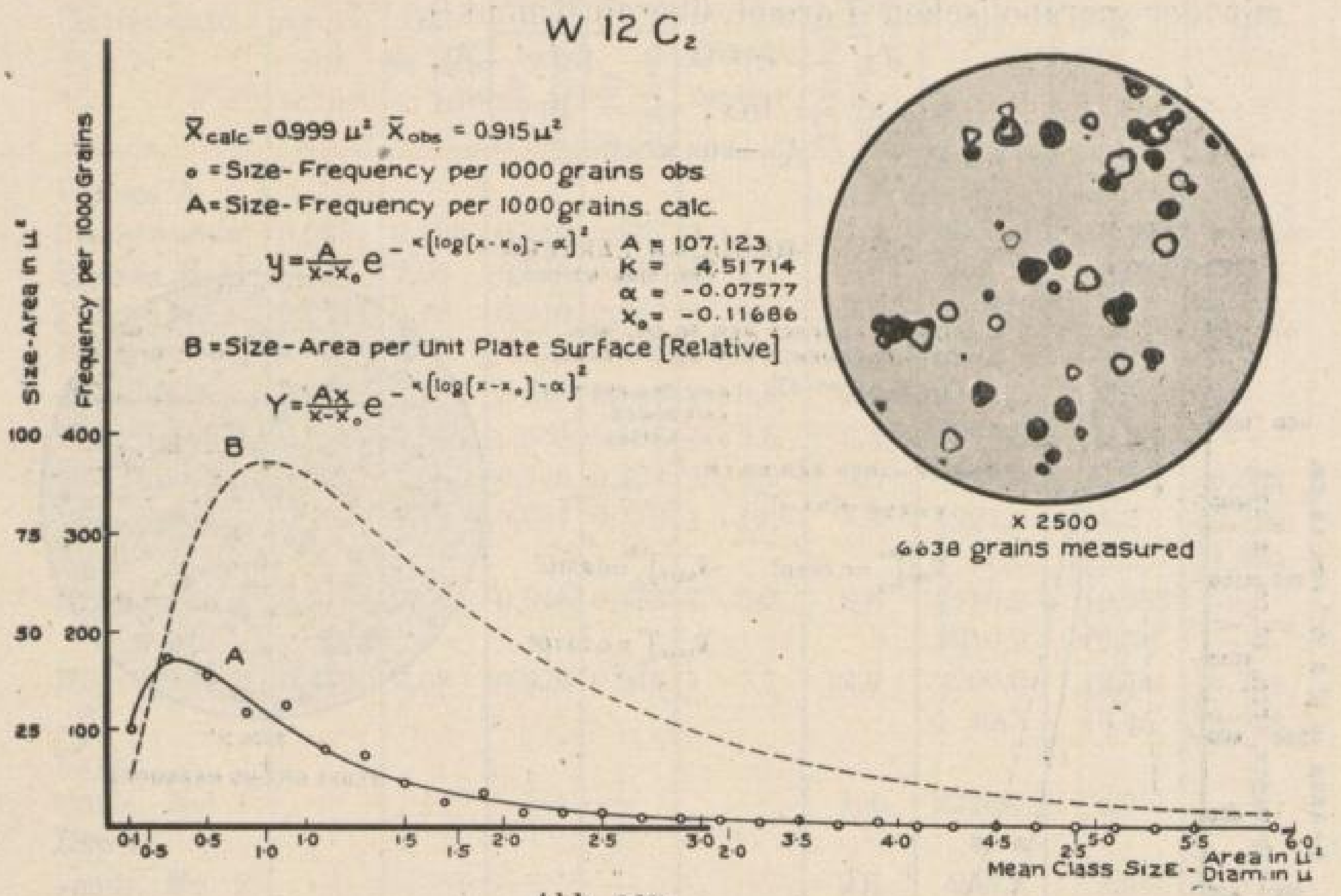


Abb. 117.

Bei der Substituierung der Gleichung erhält man:

$$y = Ae^{-k(\ln \pi z^2 - \alpha)^2}$$
$$= Ae^{-k(2\ln z + \ln\pi - \alpha)^2}$$
$$= Ae^{-k(\ln z - \alpha')^2},$$
$$\text{wo } k' = \frac{K}{\sqrt{2}} \text{ und } \alpha' = \frac{\alpha - \ln\pi}{2}$$

Daher kann die Form der Gleichung beibehalten werden, wenn man nur die Konstanten und nicht die Variable im Exponenten ändert.

Diese modifizierte Form scheint eine große physikalische Bedeutung für den Prozeß der Emulsionsbildung zu besitzen. Der Ausgangspunkt in der Bestimmung der Verteilung der Korngrößen scheint die primäre Verteilung der Geschwindigkeit von Ionen und Molekülen in den Reaktionslösungen zu sein. Ebenso wie bei den Gasen dürfen wir nach Maxwell annehmen, daß diese Geschwindig-

keiten durch die normale Fehlerfunktion dargestellt werden können, die auch die Geschwindigkeiten in der Brownschen Bewegung der zuerst gebildeten kolloiden Partikelchen darstellt. Deshalb darf man annehmen, daß die Größenverteilung zu Beginn demselben Gesetze gehorcht, da die Verteilung bestimmt wird durch die Wahrscheinlichkeiten der Stöße zwischen Ionen miteinander, von Ionen mit Partikelchen und Partikelchen untereinander. Die Teilchen werden indessen wachsen und wenn man weiter annimmt, daß ihre Wachstumsgeschwindigkeit jederzeit proportional ihrer Größe ist,

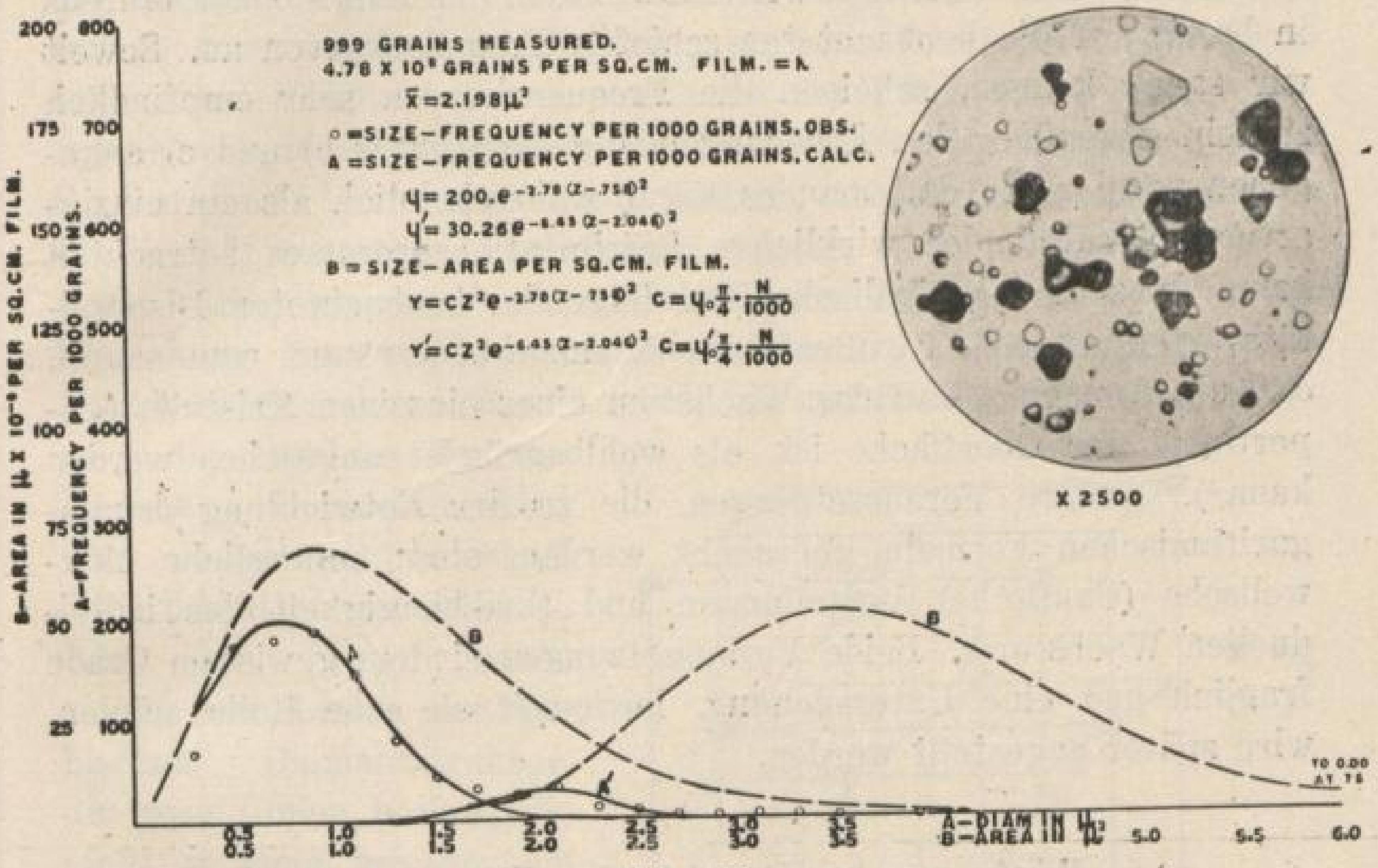


Abb. 118.

dann ergibt sich die logarithmische Form der Frequenzfunktion (Kapteyn und van Uven a. a. O.)

Wir betrachten dies vorläufig als den idealen Fall einer einfachen Emulsions- oder Suspensionsgrößenverteilung, wobei Abweichungen auftreten können, wenn

a) zwei Emulsionen miteinander gemischt werden, was wahrscheinlich auftritt bei Verteilungen mit zwei Minimis in Abb. 118

b) Komplikationen durch Veränderungen während der Emulgierung,

c) Komplikationen durch Veränderungen des Verhältnisses AgBr: AgJ usw.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Hiermit in Übereinstimmung haben weitere Untersuchungen Größenverteilungen gezeigt, die nicht ganz durch die Wahrscheinlichkeitsfunktion mit einem logarithmischen Exponenten dargestellt werden konnten. Deshalb hat sich die Forschung in zwei Richtungen entwickelt. Zunächst in einer Untersuchung nach einem allgemeinsten Ausdruck der Größenfrequenzkurven. Gewisse mathematische Serien scheinen in Verbindung mit dem allgemeinen Problem der schiefen Frequenzkurven sehr gut anwendbar zu sein, doch ist die Arbeit noch nicht weit genug vorgeschritten, um darüber schon zu berichten. Sodann stellten wir eine Analyse des Emulsionsverfahrens in bezug auf die beobachteten schiefen Frequenzkurven an. Soweit wir sagen können, scheinen die Frequenzkurven sehr empfindlich zu sein gegenüber den Änderungen, die oben unter b) und c) angegeben wurden, so daß man es sogar wahrscheinlich als ein einzigartiges Resultat des wirklichen Präzipitationsprozesses betrachten kann. Was die physikalische Grundlage der beobachteten Dispersitätsverteilung oder Größenfrequenz anlangt, so kann man sagen, daß die Annahme, daß das Wachstum eines einzelnen Kristalls proportional der Oberfläche ist, als wohlbegründet angesehen werden kann[1]). Andere Voraussetzungen, die zu der Entwicklung der logarithmischen Formeln gebraucht werden, sind: anfängliche Maxwellsche (Gaußsche) Verteilungen und Unabhängigkeit des individuellen Wachstums. Beide Voraussetzungen sind in gewissem Grade fraglich und eine Untersuchung, inwieweit sie eine Rolle spielen, wird später angestellt werden.

Röntgenspektrographie der Silberhaloide.

Chlorsilber, AgCl[2]).

Die beobachteten Linienintensitäten entsprechen der einer Natriumchloridstruktur (einfacher Kubus) oder einer Zinksulfidstruktur (zentrierter Kubus). Für die Kantenlänge des Elementarkubus, der 4 Atompaare, 4(AgCl) enthält, sind die nachfolgenden Werte publiziert worden: a = 5,56 Å. E., 5,52 Å. E. und 5,540 Å. E.[3]).

---

1) N. P. Campbell, Journ. Chem. Soc. **107**, I 475 (1915).

2) Aus R. W. G. Wyckhoff, The Structure of Crystalls, S. 315 (Chemical Catalog Comp. N. Y. 1924).

3) R. B. Wilsey, Phil. Mag. **42**, 262 (1921); W. P. Davey, Phys. Rev. **19**, 248 (1922); A. E. H. Tutton, Nature **110**, 47 (1922). S. Abb. 111.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Bromsilber, AgBr.

Die beobachteten Linienintensitäten sind in guter Übereinstimmung mit den Anforderungen der NaCl-Struktur. Die Kantenlänge des Elementarkubus ist a = 5,78, Å. E. und 5,768 Å. E. S. Abb. 111

Jodsilber, AgJ.

AgCl und AgBr geben ausgesprochene kubische Strukturen. Im Falle des Jodsilbers tritt eine größere Komplikation auf. Jodsilber hat einen Übergangspunkt bei 146° C, wobei die hexagonale in die reguläre Form übergeht. Einzelne natürliche oder im Laboratorium gewachsene Kristalle haben einfache Brechung in der Richtung einer Hauptachse und sind nach der Flächenentwicklung isomorph mit dem hexagonalen Zinkit (ZnO). Laue-Diagramme von G. Aminoff[1]) stimmen damit überein, aber Pulvermessungen von Wilsey[2]) in unserm Laboratorium zeigten, daß eine zweite kubische Form vorhanden war, wahrscheinlich vom Typus des ZnS oder des Diamanten. Dies wurde bestätigt von Davey[3]), aber bestritten von Aminoff[4]) und von Wyckoff[5]). In späteren Arbeiten hat Wilsey die Existenz der kubischen Diamantstruktur des Jodsilbers unterhalb 146° bestätigt gefunden (s. Abb. 119). Einige Proben zeigen nur Linien der kubischen Diamantstruktur, die zwei Linien besitzt, die nicht zu einer hexagonalen Struktur passen. Die anderen Proben gaben Variationen von einer bis zwei für die hexagonale Struktur charakteristischen schwachen Linien bis zu zehn solcher Linien außer den für beide Strukturen charakteristischen. Deshalb müssen die Fällungen von Jodsilber bei gewöhnlicher Temperatur beide Kristallformen besitzen, wobei die hexagonale Form

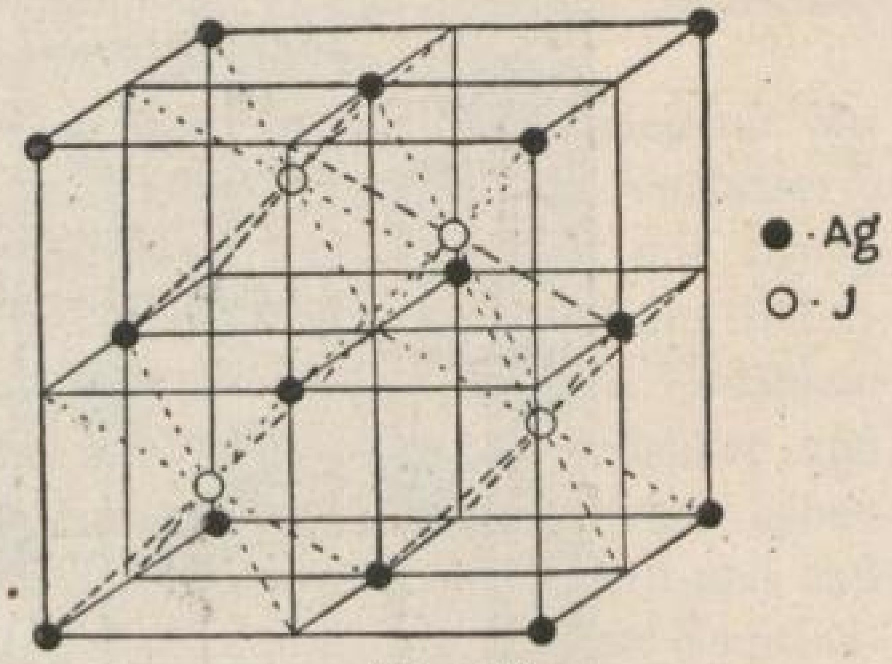
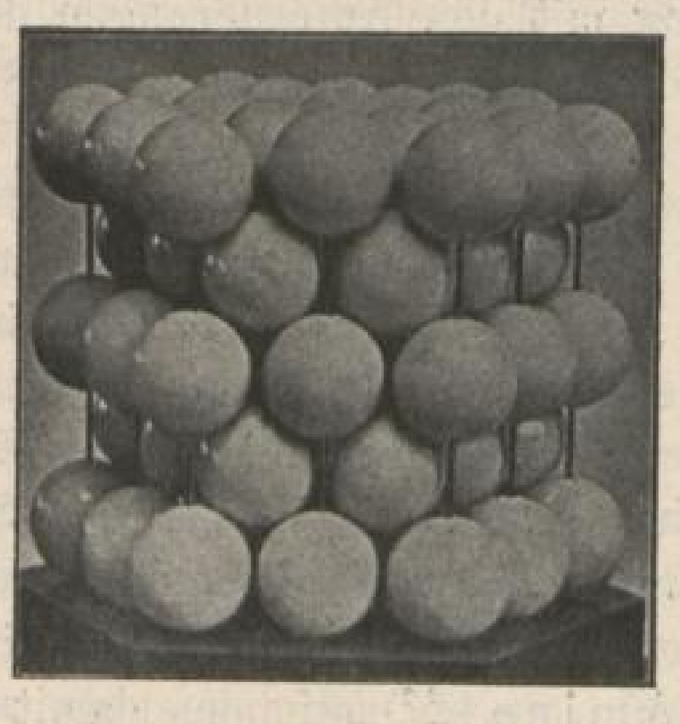


Abb. 119.

1) Z. f. Kristallogr. **57**, 204 (1922)
2) Phil. Mag. **42**, 262 (1922).
3) Phys. Rev. **19** ,248 (1922).
4) Geol. För. Forb. **44** 444 (1922); Phys. Ber. 827 (1922).
5) Journ. Frankl.-Inst. **195**, 349 (1923).

überwiegt. (Dies stimmt mit der Vorstellung der Verfasser in ihrem Buche: „Silver Bromide Grain“ S. 63 in bezug auf den Polymorphis-



Regulär. Abb. 120. Hexagonal.

mus des Quecksilberjodids überein. In dieser Hinsicht ist es wichtig hervorzuheben, daß das Jodsilber auch polymorph ist, indem es

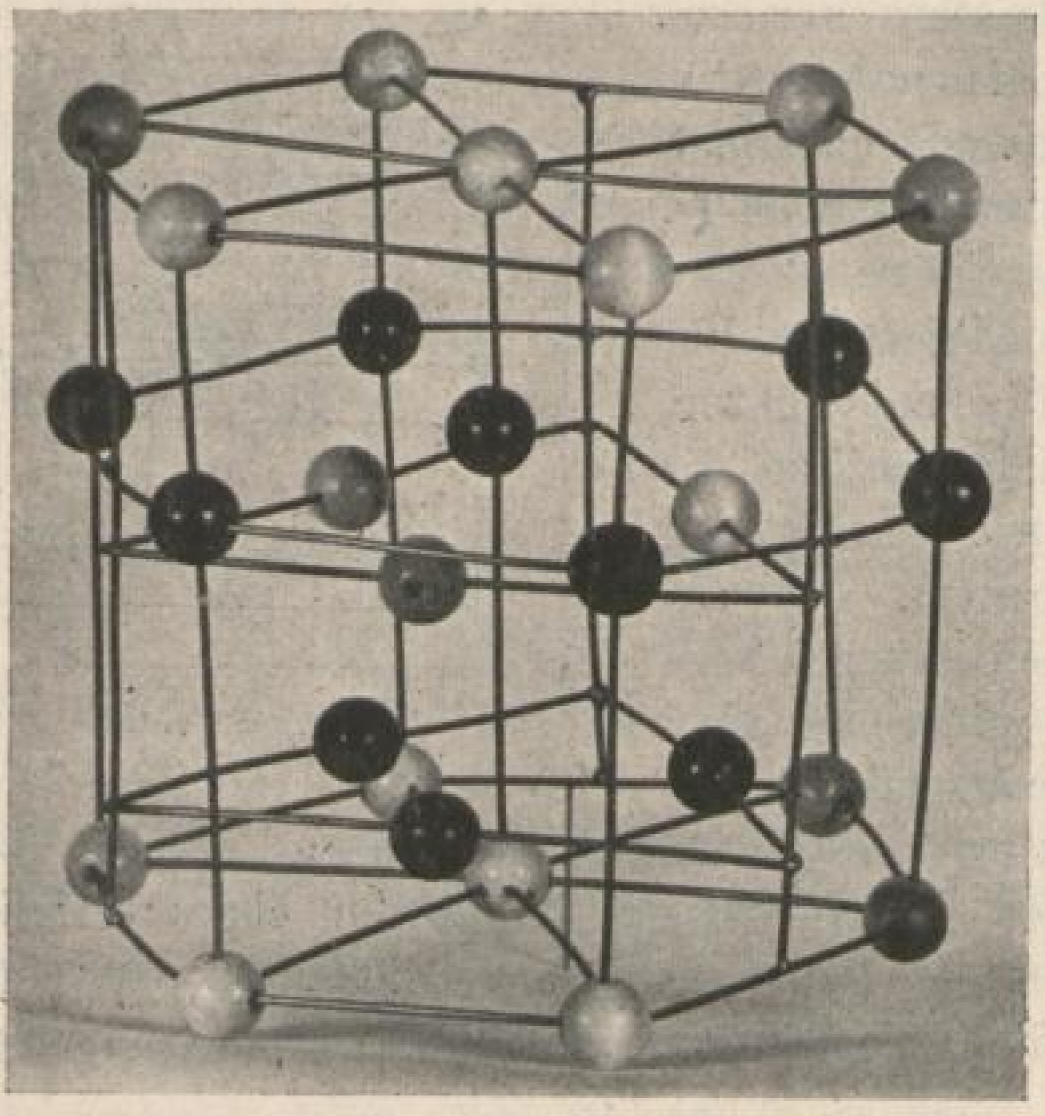


Abb. 121.

unterhalb 146° in der hexagonalen Form, oberhalb dieser Temperatur aber regulär kristallisiert (s. Abb. 120). Es besteht daher die Mög-

lichkeit, daß Jodsilber in Gelatine oder allgemein unter Umständen, die einer Umwandlung entgegenwirken, anfänglich in der unstabilen Form auftritt, die aber, wie das Quecksilberjodid, beim Kochen in die stabile Form übergeht.)

Für die hexagonale Form teilt Wyckhoff (op. cit. S. 317) mit, daß Wilseys Beweise für die Existenz einer kubischen Modifikation des ausgefällten Jodsilbers in seinen früheren Strukturbestimmungen teilweise zu Bedenken Anlaß geben, so daß es sehr unwahrscheinlich ist, daß die früheren Resultate an Pulvern von Aminoff für die Bestimmung der Struktur an reinem hexagonalen Jodsilber angewendet werden können[1]). Die Kanten des elementaren Hexaeders sind 4,593 A. E. Das kristallographische Achsenverhältnis ist $a:c = 1:1{,}6392$, während Wilsey bei seinen Pulvermessungen $1:1{,}633 \pm 0{,}008$ fand (Abb. 121).

Mischkristalle der Silberhaloide.

Die röntgenspektrographische Analyse der Mischkristalle der Silberhaloide ist von besonderer Wichtigkeit für die Photographie, speziell für Jodbromsilberkombinationen, da das Jodsilber zusammen mit Bromsilber für Negativemulsionen benutzt wird.

Thiel[2]) fand, daß Jodsilber und Bromsilber homogene Mischungen bis zu 30 Mol. Proz. Jodsilber bilden. Die Verfasser[3]) haben auf die Wichtigkeit hingewiesen, daß Jodsilber mit Bromsilber sich wie ein Kristallisationskatalysator verhält und die Gitterenergie beeinflußt. Weiter haben sie (ebenda S. 122) den Gedanken ausgesprochen, daß die Zusammenkristallisation von Jodsilber und Bromsilber einen Zustand von innerer Spannung zur Folge haben müsse, die die optische Anomalie von Achsenfiguren liefern und daß das Zustandekommen solcher optischen Anomalien mit der Empfindlichkeit zusammenhängen könnte.

Die Wichtigkeit von Spannung und Gitterdistorsion ist ferner erörtert worden von Trivelli[4]), der den Gedanken äußerte, daß das Gitter des Bromsilbers durch das aufgenommene Jodsilber gestreckt werden könnte. Eine röntgenspektrographische Untersuchung von Mischungen der beiden Haloide wurde deshalb von

1) Z. f. Kristallogr. **57**, 180 (1922).
2) Z. f. anorgan. Chem. **24** 1, (1900).
3) Silver Bromide Grain, S. 49, 123.
4) Rec. des Trav. Chem. 4te Serie III, 714 (1923).

Herrn Wilsey im hiesigen Laboratorium ausgeführt und Trivellis Hypothese bestätigt[1]).

Chlorsilber und Bromsilber, Ag (Cl, Br.).

Aus elektrometrischen Analysen schloß Küster[2]), daß AgCl und AgBr bei gemeinsamer Ausfällung in allen Verhältnissen homogene Mischungen bilden. Bei der Untersuchung mit Röntgenstrahlen zeigen die Ag(Cl, Br)-Mischungen die einfache kubische Struktur (NaCl-Typus), die für die reinen Komponenten mit einem Gitter charakteristisch ist, das zwischen dem der beiden Komponenten liegt und einer linearen Beziehung mit der Molenkonzentration folgt.

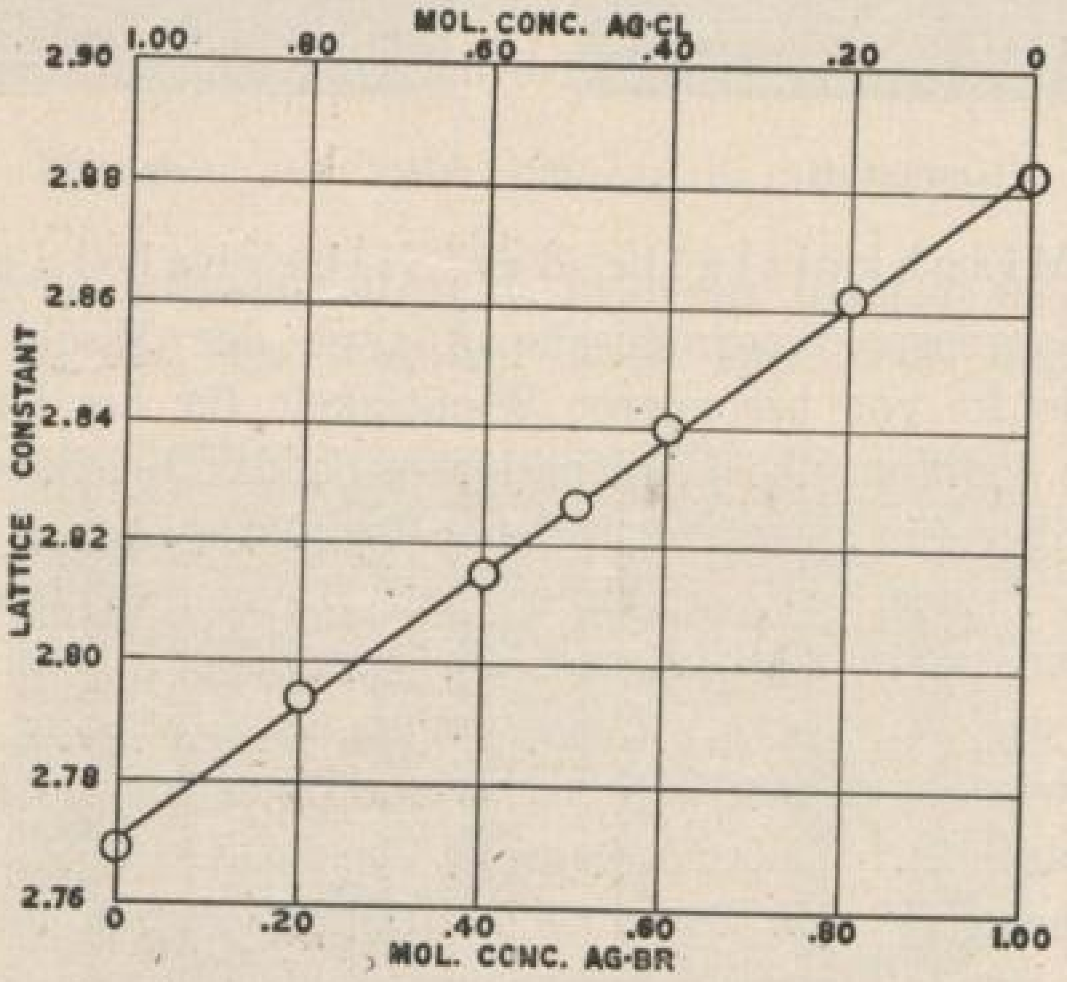


Abb. 122.

Bromsilber und Jodsilber, Ag (Br, J).

Die meisten Jodbromsilbermischungen zeigen das Vorhandensein von zwei gemischten Kristallen, einem mit dem einfachen kubischen Typus und einem vergrößerten Gitterraum, das für reines Bromsilber charakteristisch ist, einem andern mit der Diamantstruktur und dem hexagonalen Typus des Jodsilberkristalls mit einer etwas verringerten Gitterkonstante. In Mischungen bis zu 70 Mol. Proz. AgJ wiegt die einfache kubische Struktur vor, wobei die Gitterkonstante mit der Menge des eingeschmolzenen Jodsilbers in der

1) Journ. Frankl.-Inst., S. 739, Dez. 1925.

2) Z. anorgan. Chem. **19**, 81 (1898).

Mischung zunimmt. Es scheint, daß das Jodsilber sich leicht dem einfachen Bromsilbergitter anpaßt, wobei die größten kubischen Strukturen ebensoviel Jod wie Brom enthalten. Andererseits beobachtet man, daß sehr wenig Bromsilber in die Jodsilberstruktur eingeht, was mit den Thielschen Untersuchungen (l. c.) übereinstimmt. Diese Beobachtungen sind für Jodbromsilberemulsionen durch gewöhnliche photospektographische Untersuchungen bestätigt, die eine Umwandlung in hexagonales oder reguläres Jodsilber mit Diamantstruktur bei ungefähr 69 % Jodsilber anzeigen.

In normalen Jodsilberemulsionen ist nicht mehr als 5 % Jodsilber vorhanden. Diese Quantität kann jedoch in verschiedenen Körnern und in verschiedenen Teilen eines und desselben Kornes verschieden sein. Distorsion des Gitters und Ionendeformation können die veränderte spektrale Lichtempfindlichkeit [1]) zum Teil erklären, besonders wenn das Jodid erst gegen Ende des Emulsionsprozesses in Anwendung kommt und der spezielle Effekt einer Rotsensibilisierung hervortritt, der von Renwick [2]) und Sheppard [3]) studiert wurde. Daß die größeren Körner mehr Jodid enthalten als die kleineren Körner, wurde von Renwick und Sease bei gewissen Emulsionen [4]) beobachtet und an anderen Emulsionen in unserm Laboratorium bestätigt. Nach unserer Ansicht liegt die Bedeutung der Gitterdistorsion für die Sensibilisierung hauptsächlich in der Beziehung zu der Orientierung der primären photochemischen Zersetzung, wie von Sheppard l. c. 1922 und später ausführlicher von den Verfassern in bezug auf die Sensibilisierung durch Ag_2S-Keime ausgeführt wurde. Die Tatsache, daß Ag_2S in das AgBr-Gitter eindringt, wie von Wilsey festgestellt wurde, ist in dieser Hinsicht von Bedeutung und stimmt mit der Tatsache überein, daß es in gewissem Maße Rot- und selbst Infrarotempfindlichkeit zeigt außer seiner fundamentalen photographischen Sensibilisierung [5]).

Abb. 123 zeigt die Pulverspektra der Silberhaloide und des Silbers. Es ist wahrscheinlich, daß kleine Deformierungen und Distorsionen mit dieser Methode nicht nachgewiesen werden können, aber die Annahme von H. H. Schmidt [6]), daß die ganze photographische

1) C. A. Schleußner und H. Beck, Z. wiss. Photogr. **21**, 1905 (1921).
2) Phot. Journ. **61**, 12 (1921).
3) Phot. Journ. **62**, 88 (1922).
4) Phot. Journ. **68**, 360 (1924).
5) Brit. Journ. **73**, 33 (1926), Phot. franç. **7**, 7 (1926).
6) Z. wiss. Phot. **23**, 234 (1925).

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Empfindlichkeit und die Reifungserscheinungen durch Ionendeformation verursacht werden, scheint uns doch zu weit zu gehen. Nach den vorhandenen Daten kann man annehmen, daß das Jodsilber zu einer mehr homöopolaren Form als Brom- und Chlorsilber neigt, da sowohl die kubische Diamantstruktur wie die hexagonale Struktur des Kristallgitters eine geschlossene Häufung der gleichartigen Atome besitzt. Das ist aber am wenigsten der Fall bei dem einfachen NaCl-Typus des regulären Gitters und am stärksten bei den heteropolaren Substanzen. Die Verminderung der rein elektrostatischen Konstanten ist in Übereinstimmung mit H e v e s e y s Vor-

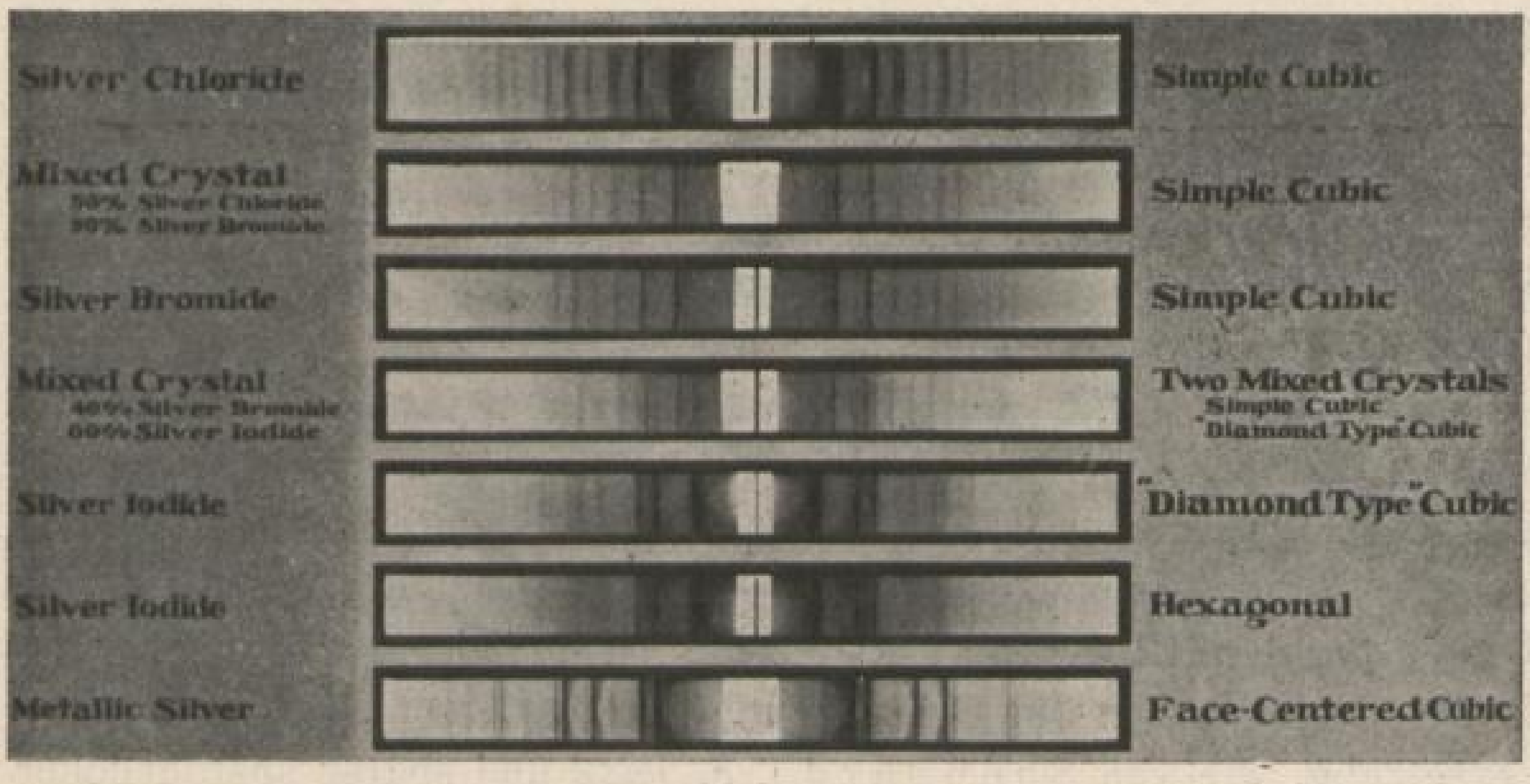


Abb. 123.

stellungen [1]) über die Lockerung der Gitterstrukturen wenn man von AgCl nach AgJ geht.

Heterogenität der Kornzusammensetzung und der Korngrößen-Verteilung.

Es ist der Einwand erhoben worden [2]), daß durch Adsorption oder andere Ionen und insbesondere infolge der Bildung von Jodbromsilberemulsionen gemischte Kristalle von Ag(Br, J) die Körner in einer Emulsion zu sehr heterogen seien, um statistisch behandelt werden zu können. Aber diese Heterogenität kann, sofern sie überhaupt existiert, an und für sich einen bedeutsamen Faktor in der Dispersität der Korngröße darstellen (Silver Bromide Grain, S. 57

1) Z. phys. Chem. **101**, 337 (1922).

2) H. H. Schmidt, Z. wiss. Phot. l. c; Phot. Ind. 1927, S. 1192.

u. f.) Die wichtigste Heterogenität, die die Korngrößenverteilung am wenigsten beeinflußt, ist die Schwefelsilber-Keimbildung. Die Existenz von Emulsionen derselben Korngrößenverteilung bei Verschiedenheiten in der Empfindlichkeit zeigt, daß die Korngrößenverteilung eine zwar notwendige aber nicht ausreichende Bedingung für die photographischen Eigenschaften ist.

Die spezifische Bedeutung und die Eindeutigkeit der Größenfrequenz-Kurven.

Als die Arbeit der Bestimmung von Größenfrequenzkurven der Emulsion in Angriff genommen wurde, war nur bekannt, daß die größeren Körner in einer Emulsion empfindlicher sind als die kleineren. Wenn auch Übereinstimmung darin bestand, daß hochempfindliche Emulsionen im allgemeinen grobkörniger sind als wenig empfindliche, so wußte man doch, daß in bezug auf den Zusammenhang zwischen Korngröße und Empfindlichkeit viele Ausnahmen bestehen [1]). Auch gab es bisher keine annehmbare Theorie, die dieses Verhältnis in einer und derselben Emulsion erklärt hätte. Seitdem sind Beiträge zu diesem Thema von verschiedenen Forschern geliefert worden. Das Ergebnis, daß die hohe Empfindlichkeit verursacht wird durch die Anwesenheit von Silbersulfidkeimen [2]) und daß der Sensibilisierungseffekt eines Keimes bis zu einer gewissen Größe zunimmt, erklärt weitgehend die statistische Bedeutung der Korngröße [3]).

Wir haben auch gezeigt, daß von demselben Standpunkte aus die größere Emulsions*schleierbildung* bei größeren Körnern in guter Übereinstimmung steht mit der Annahme, daß die Chance eines Kornes, einen Keim gegebener Größe zu erhalten, der projizierten Oberfläche des Kornes proportional ist. Das gilt auch für allzu große Keime [4]).

Die größere Neigung größerer Körner zur Verschleierung ist von uns unabhängig schon früher von *Lüppo-Cramer* [5]) beobachtet, wenn auch auf andere Weise erklärt worden. Die Existenz und Bedeutung sensibilisierender Keime ist auf zweierlei Art bestätigt worden, nämlich analytisch durch Desensibilisierung mit

1) Phot. Journ. **45**, 400 (1925).
2) „Photographic Gelatin" Phot. Journ. **55**, 380, 1925, dieses Buch S. 471.
3) Journ. Frankl.-Inst. **200**, 51 (1925).
4) Phot. Journ. März 1925).
5) Z. wiss. Photogr. (1925), Bd. 23, S. 115 u. f. dieses Buch, S. 19.

Chromsäure und synthetisch durch Sensibilisierung mit Silbersulfidkeime erzeugenden Sensibilisatoren. Daher werden die photographischen Eigenschaften der Silberhaloide wahrscheinlich hauptsächlich bestimmt durch

a) die Korngrößenverteilung,

b) die Größenverteilung der Empfindlichkeitskeime.

Wenn dieser letzte Faktor kontrolliert ist, was früher nur in geringem Grade möglich war, ist eine direkte photographische Beziehung mit den photographischen Eigenschaften möglich. Diese Beziehung bringt eine Integrierung der statistischen Größen- und Empfindlichkeitsverteilungen mit sich[1]). Die Versuche sind noch nicht genügend weit vorgeschritten, um das Problem hinreichend zu klären, aber die Existenz einer direkten Beziehung zwischen den sensitometrischen Eigenschaften und den Größenfrequenzkurven wurde an einer Gruppe von Experimentalemulsionen gezeigt, worin die Korngrößenverteilung durch die Veränderung nur einer Variablen im Emulsionsprozeß allmählich geändert wurde, während der sensibilisierende Faktor konstant gehalten wurde. Dies heißt, daß innerhalb der Grenzen der allerdings nicht unbedeutenden Fehler die Körner sich selbst nach ihrer Größenordnung sensibilisierten.

Die Platten wurden für sensitometrische Bestimmungen jeweils mit genau derselben Gewichtsmenge an Silberhaloid gegossen und die charakteristischen Kurven auf dem üblichen Wege erhalten. Hiervon wurden als sensitometrische Daten gewählt die Hurter und Driffieldsche „Schnelligkeit“ $\frac{1}{i}$, wo i die Inertia, der Maximumkontrast $\gamma\infty$ und der Spielraum die gerade Strecke der H. u. D.-Kurve sind. Die Platten-„Zahlen“ stehen im linearen Verhältnis zu den H. u. D.-Schnelligkeiten und zufälligerweise auch zu den Spielraumwerten.

Plattenzahl	Schnelligkeit		Spielraum
WC 6	12	7,2	1,90
WC 9	62	8,7	2,19
WC 12	112	10,0	2,27

Die Abbildungen (Abb. 113—115 und 116, S. 752, 754 u. 757 von dreien der Frequenz-Kurven illustrieren die Tatsache, daß in dieser Serie der Modus der Verteilung allmählich ersetzt wird nach der Richtung der größeren Körner und daß gleichzeitig die Dis-

1) Journ. Frankl.-Inst. op. cit.

persion größer wird. Ausgewählte Daten werden in der folgenden Tabelle gegeben:

Platte Nr.	Schnelligkeit H. u. D.	Durchschnittliche Korngröße		y_0	k	a	Trübung	Spielraum
		beobachtet	berechnet					
6	12	$0{,}186\mu^2$	$0{,}183\mu^2$	1255	(6,13)	—	8,1	7
7	—	0,276	0,276	670	(6,37)	—	8,5	—
8	—	0,398	0,474	290	1,53	0,041	9,9	—
9	62	0,637	0,604	191	1,37	0,293	9,9	8,7
10	—	0,655	0,696	186	1,44	0,300	11,4	—
11	—	0,776	0,760	165	1,21	0,523	12,4	—
12	112	1,110	1,040	120	0,81	0,820	11,3	10

Abb. 124 zeigt die Funktion der Beziehung zwischen der „Schnelligkeit" und dem Parameter a, der die Stellung des Modus auf der Klassengrößenachse angibt.

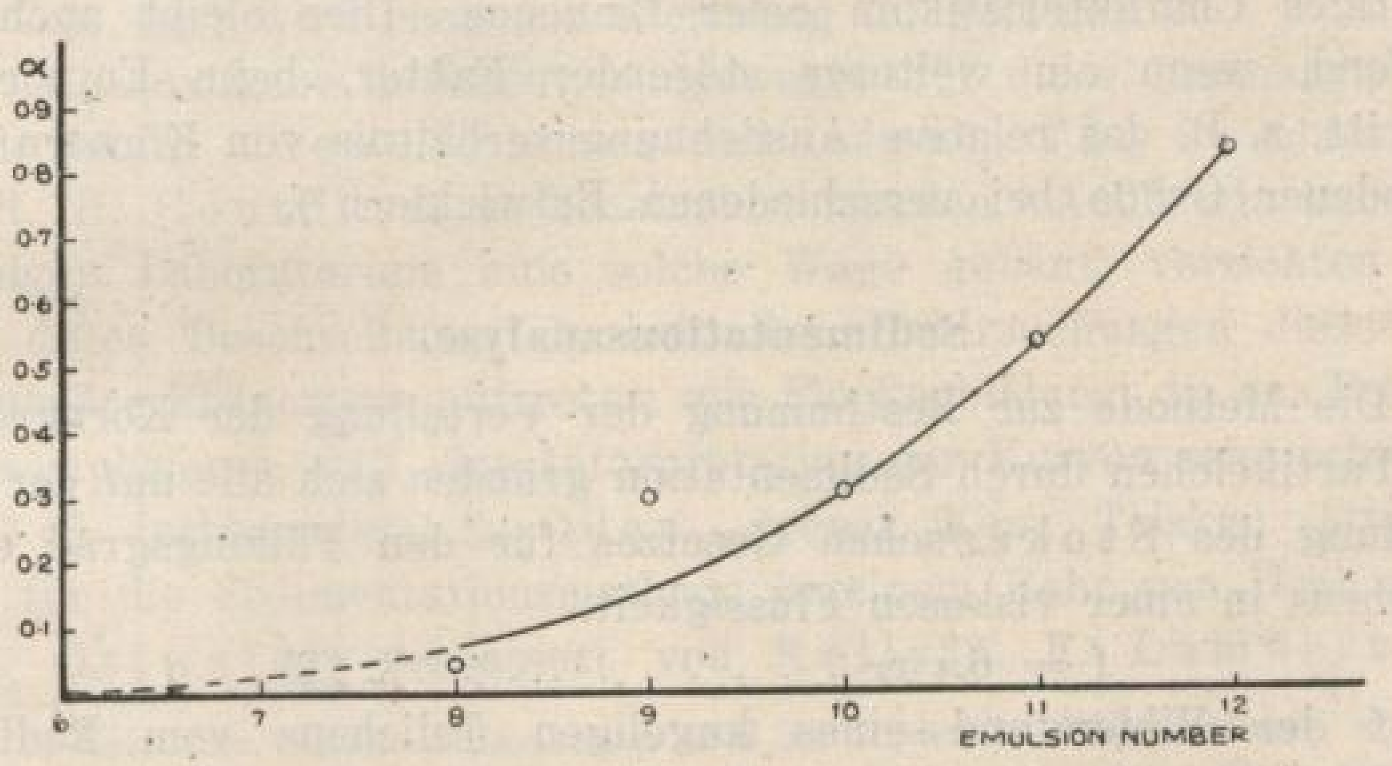


Abb. 124.

Hierzu ist zu bemerken, daß „Schnelligkeit" durch die Schwärzung Log. E.-Kurve bestimmt, in gewissem Maße sowohl Schwärzung wie Empfindlichkeit ausdrückt. Korngröße und Größenfrequenz beeinflussen sowohl Empfindlichkeit als auch Schwärzung, weil ein großes Korn mehr Silber beim Entwickeln liefert als ein kleines.

Die nächstwichtige Heterogenität bezieht sich, soweit bis jetzt bekannt ist, auf den Jodsilbergehalt. F. F. Renwick und Sease[1]) haben durch eine Sedimentationsanalyse gewisser Emul-

1) Phot. Journ. 48, 360 (1924).

sionen gezeigt, daß die größeren Körner mehr Jodsilber enthalten als die kleineren.

In gemeinsamer Arbeit mit E. P. Wightman haben wir dieselben Resultate durch zentrifugierte Fraktionierung hochempfindlicher grobkörniger Emulsionen erhalten.

Aber selbst wenn ein Jodsilbergehalt bei der Sensibilisierung eine Rolle spielt, die unabhängig von der Korngröße ist, so ist es in den gewöhnlichen Emulsionen doch die Verteilung der Korngrößen, die umgekehrt eine Variation im Jodsilbergehalt zuläßt und damit eine größere Ausdehnung der Empfindlichkeiten erlaubt. Die Wahrscheinlichkeitsbedingungen für die Entwickelbarkeit von α-Partikelchen[1]) geben das einfachste Beispiel einer direkten Beziehung zwischen Korngrößen und photographischer Reaktion. Wenn wir von den a-Partikelchen zu den Röntgenstrahlen und dann zum gewöhnlichen Lichte übergehen, so wird das Verhältnis immer komplizierter, infolge des Auftretens sekundärer Sensibilisierungsfaktoren, aber die Größenfrequenzverteilung bleibt immer ein fundamental wichtiges Charakteristikum einer Emulsion. Dies bleibt auch zutreffend, wenn ein weiterer störender Faktor, beim Entwickeln auftritt, z. B. das relative Ausdehnungsverhältnis von Körnern verschiedener Größe bei verschiedenen Entwicklern[2]).

Sedimentationsanalyse.

Die Methode zur Bestimmung der Verteilung der Korngrößen von Partikelchen durch Sedimentation gründen sich alle auf der Anwendung des Stokesschen Gesetzes für den Fällungsgrad eines Teilchens in einer viskosen Flüssigkeit.

$$f = 6\pi\, r\nu \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; (2)$$

wo f der Widerstand eines kugeligen Teilchens vom Radius r ist, der sich mit einer Geschwindigkeit ν in einer Flüssigkeit mit der Viskosität η bewegt. Für den Fall der Sedimentierung durch Gravitation wird die Formel:

$$r = \frac{\sqrt{q\,h\,\eta}}{2\,(sp - sl)\,gt},$$

wo h Fallhöhe,
sp Dichtigkeit der Teilchen,
sl Dichtigkeit der Flüssigkeit,

1) Phot. Journ. 61, 325 (1921).
2) Phot. Journ. Jan. 1925.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

g Gravitationskonstante,
t Zeit des Fallens.

Wir wollen nicht die verschiedenen Anwendungen, die hiervon in der Teilchenanalyse gemacht worden sind, im einzelnen besprechen, sondern uns auf einige spezielle Anwendungen bei den Silberhaloiden beschränken [1]).

Eine große Vereinfachung wurde von S. Oden [2]) erzielt, der einen automatischen Apparat konstruierte, der die Quantität des Sedimentes, das sich auf einer in der Flüssigkeit eingetauchten Platte anhäufte, mittels einer Wage bestimmte. Er zeigte, daß so gebildete „Anhäufungskurven" umgewandelt werden können in Verteilungskurven [3]). Für den Prozentsatz der Teilchen dM, die übereinstimmen mit dem Radius (Klassengrößenintervall) dr der Frequenzkurve haben wir

$$\frac{d\,M}{d\,r} = \frac{-2\,t^2}{r} \cdot \frac{d^2\,W}{d\,t^2} \quad \ldots \quad C$$

wo t die Zeit des Fallens, W das totale Gewicht des Sediments bis zur Zeit A; r wird nach der Gleichung (b) gebildet:

Automatische Sedimentierungswagen für diese Untersuchungen sind von S. Oden [4]), Fisher und Oden [5]), The Svedberg [6]), J. R. H. Coutt [7]) u. a. konstruiert worden. Auch wir haben im hiesigen Laboratorium eine solche Wage gebaut, verzichten aber auf deren Beschreibung, da bei allen Untersuchungen dieser Art sekundäre Phänomene auftreten, wie Flockenbildung, die das Problem so komplizieren, daß eine Interpretation der Kurven sehr schwierig ist. (S. insbesondere S. Oden, Svensk Kem. Tidskr.) Dasselbe gilt für die Sedimentationsmethode in einem Rohr von Hahn und Wo. Ostwald [8]) verbessert von Kelly [9]). R. Lambert und

1) Kritische Zusammenfassungen sind zu finden in Publikationen von Th. Svedberg und Estrup, Koll.-Zeitschr. 9, 259 (1911), und von Wightman und Sheppard, Journ. Phys. Chem. 25, 561 (1921).

2) Proc. Roy. Soc., Edinburgh 36, 219 (1916); Int. Mitt. Bodenkunde (1915) 5, 257; Koll.-Zeitschr. 18, 33 (1916), 26, 100 (1920).

3) S. auch C. G. Knott, Proc. Roy. Soc. Edinburgh 36, 237 (1915—1916).

4) Internat. Mitt. f. Bodenkunde 5, 257 (1915); Proc. Roy. Soc. Edinburgh 36, 219 (1915—1916); Koll.-Zeitschr. 18, 33 (1916), Bull. Geol. Inst. Upsala (1917—1919); Koll.-Zeitschr. 26, 100 (1920),

5) Fisher und Oden, Proc. Poy. Roc. Edinburgh 44, 98 (1913).

6) Proc. Roy Soc. 106 A, 33 (1924).

7) Svedberg und Rinne, Journ. Am. Chem. Soc. 45, 943 (1923).

8) Koll.-Zeitschr. 32, 60 (1923).

9) Journ. Ind. Ung. Chem. 16, 928 (1923).

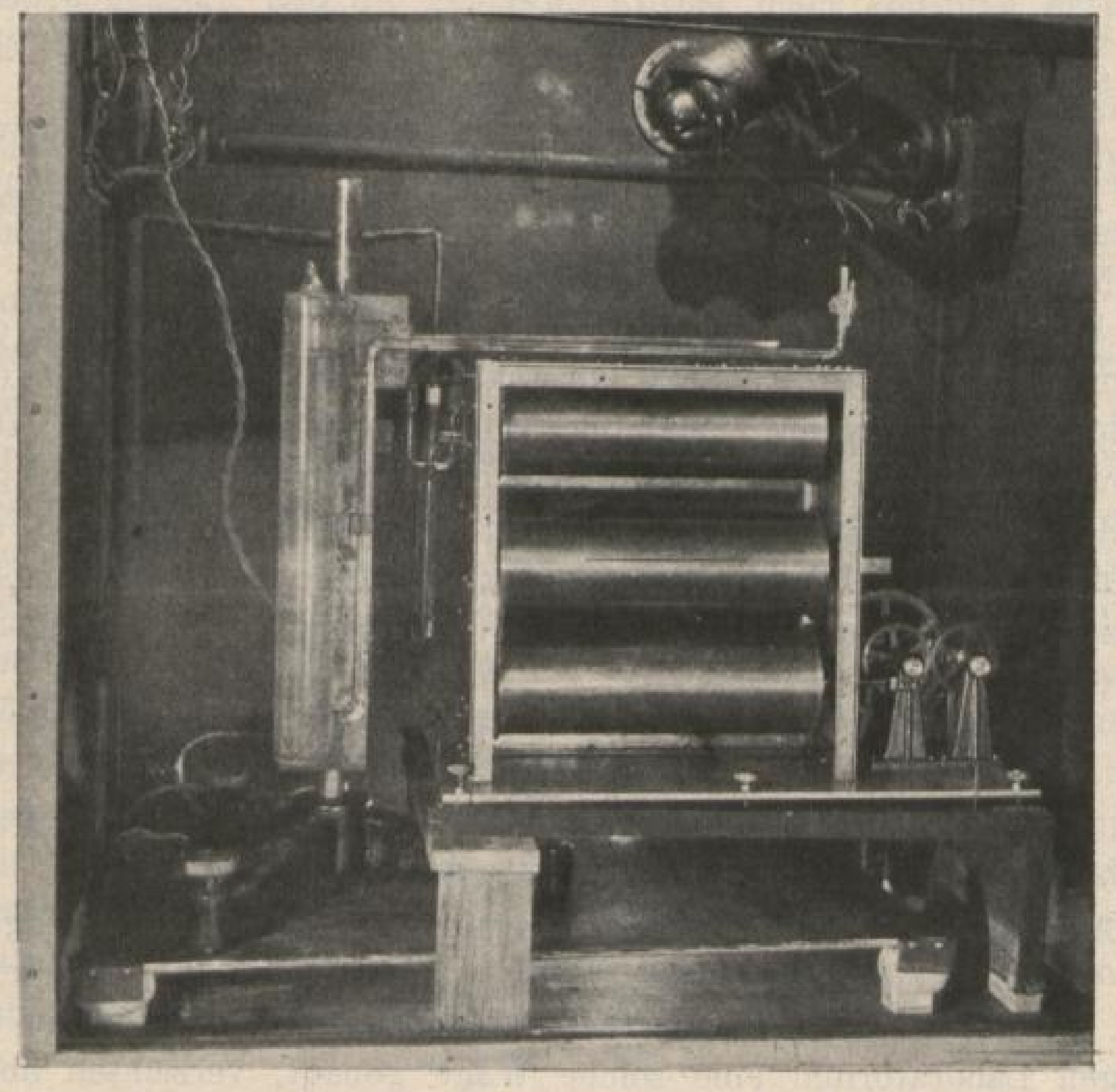


Abb. 125.

E. P. Wightman[1]) haben ein automatisch registrierendes Sedimentierungsrohr konstruiert, das in Abb. 125 abgebildet ist.

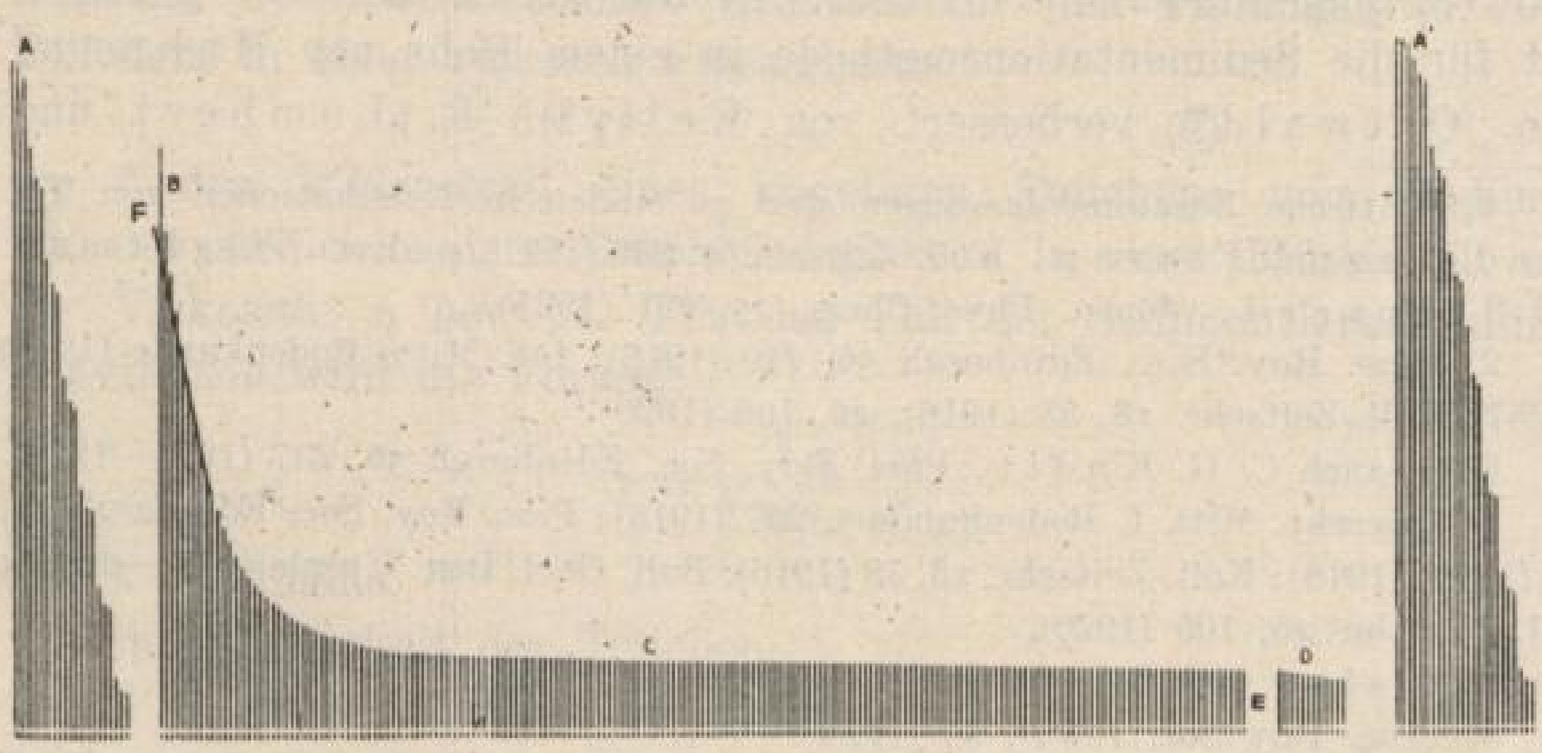


Abb. 126.

1) Journ. Opt. Soc. Am. 11, 393 (1925).

Eine mit diesem Apparat beobachtete Sedimentierungskurve zeigt Abb. 126.

Wir möchten nicht verfehlen, die geistreiche und wichtige Methode zu erwähnen, die F. F. Renwick[1]) für die Sedimentationsfraktionierung der Silberhaloidemulsionen vorgeschlagen hat. Diese besteht darin, daß die Emulsion verdünnt wird, worauf die Temperatur bis zu einem bestimmten Grade durch einen Thermostaten kontrolliert wird. Nach jeder beliebigen vorher bestimmten Zeit läßt man die Emulsion erstarren und kann sie in Stücke jeder beliebigen Dicke schneiden und untersuchen. Diese Methode hat Renwick in seiner Arbeit über den Jodsilbergehalt in Jodbromsilberemulsionen verwendet.

1) Phot. Journ. 64, 360 (1924), S. auch dieses Buch S. 12.

SACH-REGISTER.

A.

A-Silber 355, 377.
Abegg-Bodländersche Elektroaffinitätstheorie 381.
Abklingen der Lichtwirkung und Solarisation 616, 618.
— — — auf Jodsilber 619.
— — — auf Quecksilberjodiden 618, 619, 620.
Abklingen des latenten Bildes 618, 706.
Abneys Theorie der Solarisation 586 u. f.
Abreiben der Schicht in der Daguerreotypie 211, 230, 231, 233.
— des Jodsilberbildes 82, 230, 231, 233, 398, 399.
Abschwächen mit Chinon 334.
— — Chromsäure 5, 349, 530, 722.
— durch Farbstoffe 680.
— mit Persulfat 162, 361, 461.
— von Kollodiumtrockenplatten mit Bromkalium 521.
Absorption des Bromjodsilbers, spektrale und Röntgenstrahlen 564.
— — Bromsilbers, optische 244, 245.
— — Eiweiß im kristallisierten Silberchlorid 26, 27.
— — Lichtes, Drapers Satz über 38.
— — — in der Schicht 396.
— — — s. a. Lichtabsorption.
— von Farbstoffen, Eiweißkörpern, organischen Verbindungen im kristallisierten Silberchlorid 26, 27.
Abstimmbarkeit der Entwickler und Topographie 391, 394.
Abstufung photographischer Platten siehe Gradation.
Action continuatrice 285, 318, 321, 322, 323, 713.
— destructive 321, 322.
— excitatrice 285, 318, 321.
— protectrice 327.
Adsorption, anomale 36, 218.
— der Silbersalze durch Gelatine 450 u. f.
Adsorption von Ionen an Silberhaloiden 643.
— — Farbstoffen 169, 646.
— — Silbernitrat und Jodkalium durch Jodsilber 91.
— — Tannin 511.
Adsorption zwischen Bromsilber und Gelatine 91, 433.
Adsorptionsreaktionen der Gelatine 469.
Adsorptionsregel 645, 732.
Adsorptionstheorie des latenten Bildes 163, 213.
—, Vermittlung mit der Subhaloidtheorie 214, 215.
Adsorptionsverbindungen, Photohaloide als 163, 210.
— der Gelatine 437 u. f.
Adsorptionsverdrängung, Keimisolierung als 225.
Adsorptionsvermögen der Gelatine für Säuren 393.
— des Silbers 360.
Adsorptionswirkungen der Gelatine 488 u. f.
Äquivalentgesetz 40, 41, 247, 248, 293, 481.
Äskulin 485.
Äthylendiamin als Reifungsmittel 66, 67.
Äthylisothiozyanat 477.
Äthylrot 700, 701.
Äthylzellulose-Film 124.
Äthylzyanin 26, 224, 228, 579, 693, 700, 701.
Agfa-Spezialplatte 594.
Agglutination bei der Reifung 49, 520, 583.
Agglutinationsreifung 49.
—, reversible 516.
Akzeptoren 244, 486.
Alaun 437, 454, 545.
— Wirkung auf Gelatine 437, 443, 454.
Alaunzusatz im Persulfatabschwächer 462.
Albert-Versuch 218, 285 349, 623, 629.

Albumin siehe Eiweiß.
Albuminbilder, Vergilben 463.
Albuminpapier 463.
Alkalien, Keimaktivierung durch 227, 228, 340.
—, Rotsensibilisierung durch 228, 249, 251, 290.
Alkalisch-physikalische Entwicklung 374.
Alkaloide als Reifungsmittel 485.
Alkohol im Entwickler 412.
— als Vorbad bei Kollodiumtrockenplatten 496, 514, 517.
— zum Trocknen der Negative 467.
— Nachreifung 67.
Allylalkohol 477.
Allylamin 477.
Allyldiäthylthioharnstoff in der Gelatine 478, 728.
Allylisothiozyanat 477.
Allyljodid 477.
Allylsenföl 477.
Allylsulfid 477.
Allylthioharnstoff 477.
Allylthiokarbamid in der Gelatine 478, 479, 728.
Amidoessigsaures Natron als Reifungsmittel 66.
Amidol als Desensibilisator 239, 679.
— zur Schichttiefenentwicklung 392, 408, 410, 523.
— zur Schleierzerstörung 333.
— -Entwickler, alkalischer für Jodsilber 574.
Amikronen in belichteten Metallsalzen 281.
Amikroskopisches Gebiet der Belichtung 279, 281.
Ammoniak, Empfindlichkeitssteigerung des Bromsilbers durch 1.
—, Kornvergrößerung des Bromsilbers durch 1, 4.
—, peptisierende Wirkung 89.
—, Umkehrung mit 253.
—, Verhalten des latenten Bildes gegen 152.
— als Reifungsmittel 3 u. f., 5, 67, 68.
— als Fixiermittel 152, 153.
Ammoniak-Emulsion 42, 46, 66.
— -Entwicklung 27, 82, 212, 242, 243, 252, 253, 254, 274.
— des latenten Druckbildes 274.
—, Farbenerscheinung bei der 258.
— von Kollodiumplatten 252 u. f., 522.
— — Röntgenbildern 212, 270, 272, 273.
Ammoniak-Emulsion Räucherung von Trockenplatten 4, 26.
Ammoniakreifung des Chlorsilbers 5.
— — Jodsilbers, 5. 67, 68.
Analyse, mikrographische 309, 747.
Anätzung der Hydrogele 90.
Anätzung bei der Peptisierung 90.
Anfärbbarkeit der Silberhaloide als Maßstab ihres inneren Dispersitätsgrades 539 u. f.
Anfärbung als Oberflächenreagens 542.
— der Fasern mit Silber 356.
— — Gelatine mit Ferrizyanwasserstoffsäure 467.
— — Kollodiumhäute als Reagens auf Permeabilität 501.
— — Silberhaloide mit Farbstoffen 545, 678 u. f.
— des Chlorsilbers mit Gold 175.
— — Jodsilbers, physikalische Form des für die 542.
— und Adsorptionsregel 732.
— von kristallisiertem Quecksilberjodid 182.
Anhäufungskurven 771.
Anilinblau 710.
Anlaufbild, Ausbleichen im Tageslicht 216.
Anlauf - Bromsilberdiapositiv - Emulsion 42.
Anlauffarbe des Chlorsilbers 39, 320, 359, 435.
Anomale Adsorption 11, 36, 218.
— Desensibilisierung 681, 696.
Antagonismus zwischen mechanischer und chemischer Veränderung des Jodsilbers durch das Licht 241, 259.
Antagonistische Wirkung der roten Strahlen 195.
Arabinsäure, Verbindung mit Glutin 96.
Arabinsaures Natron als Reifungsmittel 29, 486.
Aristoschichten, Lichtreifung auf 85.
Arsenit, Verschleierung durch 338, 344, 346.
Asphalt, Lichtempfindlichkeitssteigerung durch Vorbelichten 291.
Atom, Konstitution des 294.
Atombau 633 u. f.
—, Literatur 675.
Atomarten, isotope 637.
Atomgitter 643.
Auflösungsvermögen 105, 401.
— der Jodsilbergelatine 401.

Auflösungsvermögen der nassen Platte 108.
— der Trockenplatte 108.
Auflösungsvermögen des Bromsilbergelatinepapiers 108.
— — Prozeß-Films 108.
—, Unterschied zwischen der mikrophotographischen Methode und der Camera lucida 749.
Aufnahmen, Entwicklung überexponierter 396.
Aurantia 64.
Ausbleichbilder auf Jodsilber 572, 579, 695.
Ausbleichen der Bromsilberplatten mit Permanganat 627.
— des Anlaufbildes im Tageslicht 216.
Ausbleichprozeß, Farbenempfindlichkeit des Jodsilbers beim 574.
Ausbleichung der Farbstoffe, Verzögerung durch Desensibilisatoren 693.
— des Photobromides 200.
— des Photojodides 207.
Ausbleichverfahren 183, 189.
Ausflocken kolloider Lösungen 167, 179.
Ausflockung von Gelatineemulsionen durch Gummiarabikum 94.
Ausgangskörner 386, 387.
Auskopierpapier, oxydierende Wirkung der roten und gelben Strahlen 196.
Auskopierprozeß 5, 38, 39, 197, 244, 320, 359.
—, Barytpapier im 488.
—, dichroitischer Schleier im 358.
—, Jodsilber im 580.
Auskopierschichten, Anlauffarben auf 5, 39, 40.
—, Becquerelphänomen auf 40, 320.
—, Lichtreifung auf 84, 360.
—, Schwellenwert 42.
Auskristallisation des Silbers 28.
Auswaschbarkeit der Kollodiumschichten 511.
Auswaschen der Gelatine, Wirkung des 473, 484.
— fixierter Schichten 452.
Autochromphotographie 622 u. f.
Autochromplatten 126, 128, 628.
—, Entstehung von Weiß auf 628.
Autosensibilisation 40, 247.
Avogadrosche Konstante 293.
Azetonbisulfit 403.
Azetylfilm 124.
Azinfarbstoffe 691.

B.

B-Silber 356, 377, 425.
Badeplatten, farbenempfindliche Kollodium — 523—525.
Badetrockenplatten, Reifung 504.
—, Sensibilisierung 504.
Bakterien in trocknenden Negativen 493.
Bakterizide Wirkung der Silbersalze auf Gelatine 493.
Bariumbromid bei der Reifung 55.
Bariumchlorid und Gelatine 453.
Bariumplatinzyanür 503.
Bariumsulfat, Umkristallisation bei der Reifung 70.
Barytpapier im Auskopierprozeß 488.
Basischer Chromalaun 444, 466.
Becquerel-Phänomene 40, 285, 286, 315 u. f., 320, 325, 326, 327, 672, 704.
Becquerels Theorie 285, 315—329.
Beeinflussung kolloid gelöster Stoffe 439.
Beizfarbenverfahren 539—544.
Beizkörper, Dispersität der 544.
Belichtung, amikroskopisches Gebiet der 279, 281.
—, intermittierende, Wirkung auf Photobromidgelatine 209.
—, — Claydeneffekt 611.
—, Strukturveränderung in der Daguerreotypie durch 230.
—, vorder- und rückseitige 397.
Belichtungskeime 227.
—, direkt sichtbare, im Bromsilber 311.
Belichtungskeime, Eigenart der — bei Jodsilber 569.
Belichtungskeim-Katalyse 278, 285.
Belichtungsprozeß in homogenen Lösungen 281.
Belichtungsstärke, Photometrie der 135.
Belichtungszentren 282, 292, 298, 301, 304, 311, 312, 313.
Beschleunigung der Entwicklung durch Bichromat 378.
— — — — Bleisalze 378.
— — — — Farbstoffe 345, 376, 377.
— — — — Haloidsalze 22, 526—533.
— — — — Jodkalium 162, 526 u. f.
— — — — Neutralsalze 345, 376, 522.
— — — — Schutzkolloide 374.
— — Entwicklungskeimbildung durch Haloidsalze 546.
— — Silberreduktion durch Säuren 381.
Beugungsfarben 258.

Bewegen der Emulsion, Einfluß des 57, 61, 62.
— — Platte beim Entwickeln 410, 415.
Bichromat, Beschleunigung der Entwicklung durch 378.
—, Schleierzerstörung durch 332.
Bindemittelfreies Bromsilber 2, 426, 427, 430, 431.
— Chlorsilber 2.
Bild, latentes, siehe Latentes Bild.
Bildentwicklung, Kolloidchemie 389.
Bildrest aus metallischem Silber 148.
Bildsubstanz des latenten Bildes, spektraler Nachweis der Unabhängigkeit von der Wellenlänge des Lichtes 154, 155.
Bildumkehrung siehe Umkehrung.
Bildzerstörung durch Rotlicht 717.
Bindemittel, Beiträge zur Kenntnis der 420, 470.
Binschedlersgrün 681, 682, 687, 698.
Bisulfit, optische Sensibilisierung mit 252.
—, Rotsensibilisierung durch 252.
Blauscheibe 715.
Bleichlorid und Dextrin zur Fixierung des Silberchlorürs 101.
Bleinitrat in der Emulsion 55.
— und Desensibilisierung 733.
— — Gelatine 453.
Bleioxyd und Gelatine 463.
Bleisalze als Zusatz zu Silberhaloidgelen 101.
—, Entwicklungsbeschleunigung durch 378.
—, Störung der Reifung durch 55, 56.
Bleizitrat 490.
Blitzaufnahmen 608 u. f.
Blitze, schwarze 608 u. f.
Bolas-Prozeß 630.
Braunfärbung der Quecksilberjodidschichten 73, 75.
Brillantgrün 688, 689, 708.
Brillantrhodulinrot 682, 697, 700.
Bromabsorptionsmittel, Aufhebung der Solarisation durch 521, 586.
Bromammonium als Fixiermittel 153.
— in der Emulsion 50, 51.
Bromblei, Wirkung auf Bromsilber 101.
Bromdampf, Räuchern der Silberspiegel mit 83.
Bromionen, Verringerung der Silberionenkonzentration bei der Entwicklung durch 379, 396.
Bromjodsilber, spektrale Absorption und Röntgenstrahlen 564.
—, — Mischkristallbildung 555.
Bromkadmium in der Emulsion 52, 53.
Bromkalium im Entwickler, verzögernde Wirkung 379.
— — Glyzinentwickler 403, 407.
— in der Emulsion 50, 51.
—, Löslichkeit der Gelatine in 459.
— zum Abschwächen 521.
Bromkörper 646, 667, 668.
Bromsalze, Überschuß über die Äquivalenz 45, 49, 51, 52.
—, verschiedene bei der Reifung 50, 51, 52, 53.
—, Wirkung auf das latente Chlorsilberbild 528.
—, Wirkung im Entwickler 379.
Bromsalzgelatine, Zufügen zur Silbersalzgelatine 32, 33.
Bromsilber, Adsorption zwischen Gelatine und 91, 433.
Bromsilber, Anfärbung mit kolloidem Silber 178.
— — mit kolloidem Golde 175.
—, Ausflockung durch Gummi arabicum 95.
—, bindemittelfreies 2, 426, 427, 430, 431.
—, Bromsalzwirkung auf 523.
—, direkte Reduktion durch Gelatine 9.
—, Einfluß der Gelatine auf die Peptisation 88, 89.
—, elektrisch neutrales 666.
—, Erhöhung der Weißempfindlichkeit durch Farbstoffe 110, 111.
—, Farbenveränderung durch einen Jodidgehalt 548, 551, 556, 559.
—, Farbentöne auf 402.
—, Gitterstruktur 534, 555.
—, Jodsilber im Reifungsprozeß des 12, 58—61, 559.
—, Koagulation der Gelatine durch 464.
— kolloides 24, 88.
—, — und Farbstoffe 24, 25.
— -Korn, Gelatinegehalt des — 425.
—, Kornformen 93.
—, Korngröße 6, 16, 119.
—, Kornvergrößerung durch Ammoniak 1, 4.
—, Kornzahl in der Schicht 120, 123.
—, Kristalle, direkte Zersetzung im Lichte 314, 315.
—, Kristallform 92, 311, 642, 735 u. f.

Bromsilber, Kristallgitterstruktur 13, 56.
—, Kristallwachstum des 56.
—, Lichtempfindlichkeit 1, 35
—, Lockerung durch Jodsalz 530.
—, Löslichkeit 3, 493.
—, Lösungsmittel 3.
—, Mikrophotographie 748.
—, Narkose 686.
—, Okklusion von Bromsalzen in 49, 54, 56.
—, optische Absorption 244, 245.
—, peptisiertes, Schwärzungskurve 88.
—, —, Solarisation auf 88, 604.
—, Photometerpapier 41.
—, Potentialmessungen des belichteten 212.
—, Raumgitter 308.
— — Reduktion des — 9, 21, 426, 427, 430, 431.
—, Reifung 1 u. f.
— — — durch die Gelatine 9.
—, Ringsystem des 308, 309.
—, Röntgenspektroskopie 307 u. f., 555.
—, Silberfarben im 360.
—, spektrale Empfindlichkeit 244, 666.
—, Steigerung der Empfindlichkeit durch einen Jodidgehalt 548 u. f.
—, Umkristallisation bei der Reifung 70.
—, Verteilung des Jodsilbers im 13, 16, 18.
—, Wirkung der Jodsalze auf 528 u. f.
—, — von Bromblei auf 101.
—, Zentrifugierung 91.
Bromsilberbelichtungskeime, direkt sichtbare 311.
— Diapositivemulsion, Vorschrift dafür 42.
— -Eiweiß 110.
— -— Reifung desselben 43.
Bromsilberemulsion, Jodsilber in der 1, 13, 14, 18, 44, 59.
—, jodsilberfreie 9.
—, kornlose 2.
—, — mit höherer Bromsilberkonzentration 7.
—, Mischen der 31.
—, Steigerung der Empfindlichkeit durch Erwärmen 14, 15, 30, 67.
Bromsilbergelatine, absolute Strahlungsempfindlichkeit 249.
—, Einfluß des Zelluloid auf 129.
—, Reaktion der Chromsäure auf 141.
Bromsilbergelatinepapier, Auflösungsvermögen 108.
—, Struktur und Zusammensetzung 122.
Bromsilberhydrosol 2, 88, 166, 211, 432.
Bromsilberkollodium 485, 496, 523 u. f.
—, Bromsalzwirkung auf 523.
—, Empfindlichkeitssteigerung durch Reifung 23, 106.
—, grünempfindliches 155.
—, Schwärzungskurve 138, 140, 147.
—, Solarisation bei chemischer Entwicklung 505.
—, Struktur und Zusammensetzung 122, 123.
— — -Trockenplatten 513 u. f.
— — und chemische Sensibilisatoren 517, 518.
— — und optische Sensibilisierung 523.
—, Unwirksamkeit der Chromsäure auf 10.
—, Vorschrift für 514.
Bromsilberkollodiumbild, latentes, Verhalten gegen Salpetersäure 135 bis 147, 148—150.
— — — — Thiosulfat, 145, 150.
—, Solarisationserscheinungen 137, 141.
Bromsilberkorn, Maßenabnahme des belichteten 309.
Bromsilberkörner, Größenfrequenzverteilung der 735.
—, Lagerung 121.
—, Zahl der in der obersten Schicht 120, 123.
—, — — im Mittelton eines Porträtnegativs 123.
Bromsilberleim, ölartiger 91.
Bromsilberlösungsmittel, Aufhebung der Solarisation durch 600, 601.
Bromsilberreduktion, Verzögerung durch Schutzkolloide 22.
Bromsilberplatten, Ausbleichen mit Permanganat 626.
—, photomechanische 107.
—, Räuchern mit Ammoniak 4.
—, Struktur ammoniakgeräucherter 5.
Bromsilber-Schaum 91.
Bromsilbertrockenplatten, Struktur und Zusammensetzung 119 u. f.
Bromsilberzersetzung, vektorialer Charakter der 315.
Bromwasser, Entwicklung mit 260.
Bronzetöne auf Zelloidinpapier 193, 503.
Bunsen-Roscoesches Gesetz 390.

C.

Camera lucida 748.
Cellonfilm 125.

Cellophan 125.
Capriblau 687.
Cerisulfat 448.
Ceroxyd 448.
Chapman-Jones-Skalenphotometer 135.
Chemische Entwicklung 163.
— —, Vergleich zwischen physikalischer und 370.
Chemische Sensibilisatoren 40, 421, 422, 517, 518, 521 576.
Chemische Veränderung des Jodsilbers im Lichte 241.
Chinon als Abschwächer 334.
— als Verstärker 413.
Chinondiazid 727.
Chinonimide 690, 691.
Chlor-, Brom- und Jodsilber 561.
Chlorbromsilber 30, 402, 403.
—, Mischen der Emulsion 31.
—, Schleierbildung bei 31.
—, Schleierwiderstandsfähigkeit 30.
— -papier 402.
—, Variierung der Farbtöne 402.
Chlorgold, Entwicklung mit 163.
Chlorjodsilber 565.
Chlorkörper 669.
Chlorsilber, Anfärbung mit Gold 175.
—, Anlauffarben 39, 320, 359, 435.
—, Ausflockung durch Gummi arabicum 95.
—, Auskopierprozeß 38.
—, Auskopierschichten 5, 39, 40.
—, Beeinflussung der spektralen Empfindlichkeit von 666.
—, bindemittelfreies 2.
—, direkte Emulgierung 179.
— —, Schwärzung 164.
—, Emulsion nach Eder und Pizzighelli 311, 53.
—, Farben 283.
—, Farbtöne auf 403.
—, feste Lösungen von Silber in 206.
—, flockiges, Löslichkeit 4.
—, Gelatine im kristallisierten 434, 435.
—, Hydrosol 87, 431, 432.
—, Einfluß der Kolloide auf die Lichtempfindlichkeit des 435.
—, kolloides 2.
—, körniges, Löslichkeit 4.
— -Kristalle, Beeinflussung durch Farbstoffe 26, 27.
—, kristallisiertes 182.
—, Kristallstruktur 633.
Chlorsilber, Lichtreifung auf 85.
—, Löslichkeit 4, 493.
—, Photochromie siehe Photochromie.
—, Reifung durch Ammoniak 5.
—, Ringsystem 309.
—, Solarisation auf 606.
—, Vegetationen 97.
—, Verzögerung der photochemischen Schwärzung mit Nitrit 422.
—, Wirkung von Kalomel auf 101.
Chlorsilberauskopierpapier, action protectrice auf 327.
Chlorsilberbild, Wirkung der Bromsalze auf das latente 528.
Chlorsilbergel, Anfärbung 169.
Chlorsilbergelatine, Vorschrift für 32, 33.
Chlorsilberschnelldruckpapier 402.
Cholesterin 485.
Cholesterol 475, 476.
Chromalaun als Gerbungsmittel 437.
— basischer 444, 466.
—, Negativtrocknung mit basischem 466.
Chromate, Wirkung des Lichtes auf 438.
Chromatgelatine, Vorbelichtung bei 291.
Chromoxydverbindungen 438.
Chromsäure, Abschwächen mit 5, 349, 530, 722.
—, Aufhebung der Solarisation durch 596.
—, Entfernung aus Gelatineschichten 467.
— in der Photochromie 189.
—, Keimzerstörung durch 9, 10, 11, 106. 265, 531.
— — Mischung zum Zerstören des Bildes 536.
—, Reaktion auf Bromsilbergelatine 141.
—, Rückgang der Empfindlichkeit durch 9, 10, 11, 35.
—, Schleierzerstörung mit 332.
—, Unwirksamkeit auf Bromsilberkollodium 10.
—, Verhalten des Jodsilberbildes gegen 582.
—, Wegätzen der Röntgenstrahlenbilder mit 240.
—, Wiederherstellung verschleierter Emulsionen durch 331.
—, Zerstörung der Lichtempfindlichkeit vorbelichteter Platten 5, 348 u. f., 530, 536, 722.
Clayden-Effekt 607 u. f.
—, direkte Positive mittels 609.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Clayden-Effekt, und intermittierende Belichtung 611.
— — Röntgenstrahlen 610.
Crabtrees Reaktion 684 u. f.
Cyanamid 480.

D.

Daguerreotypie 1, 2, 130, 238, 286, 315, 420, 584, 605, 619, 620.
—, Abreiben der Schicht 211, 230, 231.
—, action continuatrice in der 286, 315 u. f.
—, Entwicklung durch Kadmiumdampf 275.
—, — — Licht 238.
—, — — Quecksilber 420.
—, Nachbelichtung 287, 315.
—, Reifen 2.
—, Silbersubjodid 130.
—, Solarisation in der 605.
—, Sonnenspektrum in der 315.
—, Vergolden 621.
—, Verschwinden des entwickelten Bildes 620.
Deckkraft des Negativsilbers 390.
Deformation der Elektronenbahnen 654, 655.
Densograph 48, 591.
Desensibilisatoren 63, 417, 467, 574, 579, 685, 688, 697, 700, 724, 733.
—, Amidol 239, 679.
— ,Desensitol 708.
—, Entwickleroxydationsprodukte als 417, 467.
—, Kristallviolett 688, 689, 700, 715.
—, Malachitgrün 579, 688, 700.
—, Methylenblau s. d.
—, Methylengrün 700, 701.
—, Methylviolett 685, 686, 688.
—, Nitrit 63.
—, Nitroprussidnatrium 64.
—, Phenosafranin 26, 224, 377, 576, 681, 682, 687, 697, 700, 701, 724, 733.
—, Pinachrom 693, 700.
—, Pinaflavol 688, 698.
—, Pinakryptol 691.
—, Pinakryptolgelb 576, 687, 693, 698, 700, 733.
—, Pinakryptolgrün 224, 576, 689, 700, 701, 724, 733.
—, Pinasafrol 697.
— Thiosulfat als 725.
—, Zyaninfarbstoffe 579, 696.
—, Konstitution 690, 691.
Desensibilisatoren, und farbige Entwicklung 376.
— — latentes Bild 683.
— — Leukobasen 686 u. f.
— — Luftschleier 338, 417.
— — panchromatische Platten 380.
— — Röntgenstrahlen 239, 240, 268, 682.
— — Schleierverhinderung 338, 339, 380, 417.
—, Verzögerung der Ausbleichung von Farbstoffen durch 693.
Desensibilisierende Wirkung der Entwickler 678.
— — von Kaliumnitrat 62, 63.
Desensibilisierung 223, 678 u. f.
—, anomale 681, 696.
— der Quecksilberjodürgelatine 698.
— — Thalliumjodürgelatine 698.
— farbenempfindlicher Platten 731.
—, Geschichte der 678.
—, Hydrierungs-Dehydrierungstheorie 726.
—, Oxydationstheorie 680, 682, 693.
—, Schutzfarbstoffe bei der 726.
— und Bleinitrat 733.
— — Filterfarbstoffe 401.
— — Herschel-Effekt 710, 712, 713.
— — Solarisation 719.
— — Thallonitrat 733.
Desorientierung des Kristallgitters 482.
Desensitol 708.
Dextrin als Schutzkolloid 28, 166, 168.
— bei der Peptisation 89.
— — Silber 28, 166, 168, 179.
Diachromie 536, 540, 542.
Diäthylendiamin 485.
Diäthylsafranin 707.
Diallylsulfid 477.
Diamidoresorzin 409.
Diapositive, Beizfarbenbilder auf s. Beizfarbenverfahren.
—, Goldtonung 402.
Diapositivemulsion 42.
Diapositivplatten 122.
—, Entwicklungsdauer 404.
— für schwarze Töne 42.
Dichroitischer Schleier 358, 429.
Dicke der Plattenschicht 119, 120, 121.
Dielektrizitätskonstante 174.
Dickenmesser 119.
Diffusion des Entwicklers 405, 406.
— in Kollodiumschichten 512.
Diffusionsvorgänge 434.

Dimethyl-p-Phenylendiamin 352.
Dimorphie des Jodsilbers 556.
Dinitrophenol 64.
Dinitrozellulose 500.
Diphenazin 691.
Direkte Färbung der Silberhaloide durch das Licht 320, 359.
— Reduktion des Bromsilbers durch Gelatine 9.
— Schwärzung und Solarisation 143, 587 u. f.
— von Chlorsilber 164.
Dispersität der Beizkörper 544.
— und Korngröße 1, 19, 21, 23.
Dispersitätsgrad, bestimmter, für die Ausflockung 96.
—, innerer der Silberhaloide, Anfärbbarkeit als Maßstab desselben 539. u. f.
—, Verringerung 95.
Dizyanin 26, 715.
Draperscher Satz über Lichtabsorption und Lichtempfindlichkeit 38.
Dreifarbendiapositive 541.
Druckbild, latentes, Amoniakentwicklung 274.
— s. a. scherender Druck.
Druckeinwirkungen auf Quecksilberjodid 79.
— — Quecksilberjodid-Silberjodid 560.
— — Silber 513.
—, entwickelbare 274, 337, 612.
Druckschleier 274, 610, 612.
Dunkelkammerbeleuchtung, Rot für 715.
Duplikatnegative 507.
— mittels Desensibilisatoren 707, 718.
— — Lassaignes Prozeß 574.
Durchlässigkeit der Kollodiumhäute 497 bis 500.

E.

Eberhard-Effekt 415.
Effekt, lichtelektrischer 647.
Einschluß von Gelatine im Halogensilber 435, 436.
Einstaubbilder 469.
Einsteinsches Äquivalenzgesetz 40, 41, 247, 248, 293, 481.
Eintrocknen der Kollodiumplatten, Empfindlichkeitssteigerung 495, 497, 507.
— — —, Strukturänderung 520.
— — —, Verschleierung 505, 507.
—, Schleierbildung durch, mit Neutralsalzen 337.
Eisenbaum 97.
Eisenchlorid, Trinkwasserreinigung 447
Eisenhydroxyd 441.
Eisenoxalatentwickler 403, 678, 708.
—, Thiosulfat im 452.
Eisenoxyd im Licht 82.
Eisenoxydul und Gelatine 463.
Eisenoxydsalze, Gerbung der Gelatine durch 438, 440, 454, 463.
Eisenrhodanid und Gelatine 453 u. f.
Eisensalze als Gerbungsmittel 418, 454, 463.
— im Herschel-Effekt 708.
Eisensalze und Phenosafranin im Neolentwickler, Schleier durch 345.
Eisensalz-Gelatineschichten, Verhalten gegen Oxalate und Zitrate 442, 444, 445.
Eisentonung, Ursache der Gelbfärbung der Weißen bei der 467.
Eisenvitriol als Entwickler 146, 410.
Eiweiß, Absorption im kristallisierten Silberchlorid 26, 27.
— bei der Peptisation 89
— Emulsion, Reifung 109, 110.
—, Gerbwirkung von Vanadinchlorid auf 465.
—, Koagulation durch Silbersalz 463.
—, Schutzwirkung 28.
—, Schwefelabspaltung 109.
— und Bromsilber 110.
— — —, Reifung 47.
— und Kupfersalz 464.
—, Wirkung von Silbernitrat auf 463.
Elektrischer Funken, Wirkung auf Gelatine 469, 470.
Elektroaffinitätstheorie von Abegg- Bodländer 381.
Elektron 635.
Elektron, Loslösung bei der Belichtung 294.
Elektronenaffinität 653.
Elektronenbahn, Deformation 654, 655.
Elektronenhülle, Struktur 638.
Elektronenlehre und Sensibilisatoren 691.
Elementarquantum, elektrisches 635.
Emanationen von Reichenbach 411.
Empfindlichkeit, Definition 297,
— der Photohaloide, spektrale 183, 217.
— — Platten und Feuchtigkeitsgehalt der Emulsion 120.
— des Bromsilbers, spektrale 244, 666.
Empfindlichkeitsangaben bei photographischen Platten 115.

Empfindlichkeitsbestimmung 15, 115.
Empfindlichkeitskeime, Größenverteilung 768.
Empfindlichkeitssteigerung der Kollodiumschichten durch Eintrocknen 505.
— des Bromsilberkollodiums durch Reifung 23, 106.
— des Bromsilbers durch einen Jodidgehalt 548 u. f.
— durch Ammoniak 1.
— — Erwärmen 14, 15, 30, 37.
— — Farbstoffe 694.
— — Quellen und Wiedertrocknen 583.
— — Reifen 436.
— — Sieden 8.
— kornloser Emulsionen 15.
— mit Senföl 486.
— ohne Kornvergrößerung 8.
Empfindlichkeitsverhältnis photographischer Systeme 370.
Empfindlichkeitsverringerung bei vollständiger Überführung des Bromsilbers in Jodsilber 553.
— der nassen Platte durch Eintrocknen 495, 497, 507.
— durch Chromsäure 9—11, 35.
— — Reifen 524, 525.
— und Kornvergrößerung 106, 525.
Empfindlichkeitszentren 472, 481, 534.
Empfindlichkeitszerstörung durch Chromsäure 5, 349, 530, 722.
Emulgierung von Chlorsilber, direkte 179.
Emulsion, Bleinitrat in der 55.
—, Dicke der Schicht 111—119.
—, Einfluß des Bewegens 57, 61, 62.
—, Herstellung kornloser 16, 17.
—, jodsalzfreie 14.
—, kornlose Bromsilber- 2.
—, — —, mit höherer Bromsilberkonzentration 7.
—, Lithiumbromid in der 55.
—, Mangandioxyd- 449.
Emulsion, Mischen der 61.
—, —, Patente von Scheffer 62.
—, —, Reihenfolge der Komponenten 31.
—, — der Chlorbromemulsion 31.
— mit Chlorsilber nach Eder-Pizzighelli 31, 53.
—, Nachdigestion 68.
—, Natriumbromid in der 54.
—, Nitrate in der 62, 63, 64,
—, photographische Eigenschaften einer 13.
Emulsion, Rühren der 57, 61, 62.
Emulsionen, Bromsalzüberschuß in, Wirkung 45—49.
—, kornlose 2, 6, 7, 14, 15, 51.
—, Mischen verschiedener 113.
—, Unterschied zwischen wenig- und hochempfindlichen 34.
—, verschleierte, Wiederherstellung durch Chromsäure 331.
—, — — — Paraphenylendiamin 333.
Emulsionsbereitung, Silbersulfat bei der 54.
Emulsionsbildung, Intermediäres bei der 57.
Emulsionsprozeß, Bildung von Schwefelsilber beim 65.
—, Luft beim 65.
—, Wasser im 65.
Emulsionsschicht, Feuchtigkeits- und Wassergehalt 120.
Emulsionsschleier und Korngröße 24.
Entfernung der Chromsäure aus Gelatineschichten 467.
Entkeimte Platten 342.
Entsilberung mit Permanganat 626.
Entstehung des Solarisationsbildes 158.
Entwickler, Abstimmbarkeit 394.
— als Desensibilisatoren 224, 679 u. f.
—, Diffusion des 405, 406.
—, Fischleim im 509.
—, Fluorsalze im 381.
— für Jodsilber, alkalischer Amidol — 574.
—, Gummi arabikum im 509.
—, Hydrochinon — 711.
—, Metastabilität der 236, 428.
—, Oxydationsprodukte der 345, 467.
— als Gerbungsmittel 417, 467.
—, Para-Phenylendiamin als 160.
—, Phenylhydrazinbisulfit als 615.
—, Sulfitgehalt 415.
Entwicklermenge, Bedeutung für das Bild 379.
Entwicklerreaktion, Umkehrbarkeit 378.
Entwicklung, alkalisch-physikalische 374.
— bei hellem Licht 110, 419, 678 u. f.
—, chemische 163.
Entwicklung der Daguerreotypien 275, 420.
— des Jodsilberbildes unter gelbem oder rotem Glas 317, 318.
— des latenten Druckbildes mit Ammoniak 274.

Entwicklung des latenten Röntgenstrahlenbildes mit Ammoniak 212, 270, 272, 273.
— des Photobromids 209.
— des primär fixierten Lichtbildes 145.
— — — — Radiumbildes 163.
— — — — Röntgenstrahlenbildes 163.
— durch Licht 101, 238, 241, 260, 284.
— farbenempfindlicher Platten 411.
—, farbige 376, 402.
—, — und Desensibilisatoren 376.
—, Gelatine bei der 405, 406.
—, Keimisolierung durch 223.
—, Kolloidchemie der 389.
—, Kornformveränderung bei der 382, 385, 390.
Entwicklung, langsame und Rapidentwicklung 394.
—, mechanische Verzögerer der 508, 510,
— mit Ammoniak 27, 242, 243, 252—257. 260—265.
— — —, Mikrophotogramme 257.
— — — nach Behandlung mit Bromwasser 260.
— — Goldchlorid 163.
— — Indoxyl 159.
— — naszierendem Quecksilber 370.
— — Thioindoxyl 159.
— — Watkins Faktor 418.
— nach dem Fixieren 145, 369.
— — — —, Silberkristalle bei der 601.
—, Nährkörnertheorie 113, 382, 386, 389.
—, physikalische 11, 136, 139, 146, 235, 269, 507.
—, — mit Kadmiumdampf 275.
—, — — Quecksilberdampf 420.
—, —, Unsauberkeiten bei der 429.
—, Protuberanzen bei der 383, 384.
—, Schußkanäle der 383, 385.
—, sekundäre 145, 369.
— solarisierter Schichten, normale 506.
—, Theorie von Ostwald-Schaum 212, 368.
—, — — Sheppard 378.
—, — — Trivelli und Sheppard 265 bis 270.
—, topographische Verhältnisse 391.
— überexponierter Aufnahmen 396.
—, Übersättigungstheorie 212, 368.
—, Unterschiede in der von Halogensilberschichten verschiedener Korngröße 401.
—, Vergleich zwischen physikalischer und chemischer 370.
Entwicklung, verzögerte 144.
— von Platten verschiedener Korngröße 401.
Entwicklungsart und Lichtempfindlichkeit 425.
Entwicklungsbeschleunigung durch Bichromat 378.
— — Bleisalz 378.
— — Farbstoffe 345, 376, 377.
— — Haloidsalze 22, 526—533.
— — Jodkalium 162, 526 u. f.
— — Neutralsalze 345, 376, 522.
— — Säure 382.
— — Schutzkolloide 374.
— und Schleierbildung 547.
Entwicklungsdauer bei Diapositivplatten 404.
Entwicklungskeimbildung, Beschleunigung durch Haloidsalze 546.
Entwickleroxydationsprodukte, Luftschleierbildung durch 417.
Entwicklungspapiere 402.
—, Tonung 438.
Entwicklungs-Paradoxien 408.
Entwicklungsverzögerung durch Bromsalze 379.
— durch Salze anderer Art 380, 508, 522.
Entwicklungsvorgang, Grundlagen desselben 368.
Erhitzen als Reifungsmittel 15, 30, 67.
Erhöhung der Weißempfindlichkeit durch Farbstoffe 110, 111.
Erregende Strahlen 315, 316.
Erwärmen jodsilberhaltiger kornloser Emulsionen 15.
— von Bromsilberemulsionen, Empfindlichkeitssteigerung 30, 67.
Erythrosin 25, 102, 181, 224, 252, 510, 576, 579, 698, 700, 701.
— als Präservativ 510.
Essigsäure bei der Uranverstärkung 455.
Eurhodine 691.
Expositionsspielraum 107.
Expositionsverhältnisse zwischen physikalischer und chemischer Entwicklung 370.

F.

Factorial-Development 418, 419.
Faktoren-Entwicklung 418, 419.
Farbänderung des Jodsilberspiegels 231.
Farbe des Silbers und Teilchengröße 355, 358, 359, 363.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Farbe bei der Entwicklung mit Ammoniak 258.
Farbenanpassung der Photohaloide 193 u. f.
Farbenausbleichverfahren 183.
Farbenempfindliche Platten, Desensibilisierung 731 u. f.
— —, Entwicklung derselben 401, 405.
Farbenempfindlichkeit des Jodsilbers beim Ausbleichprozeß 574.
Farbenerscheinungen bei der Belichtung des Jodsilbers 258.
Farbenphotographie siehe Ausbleichverfahren, Uvachromie, Beizfarbenverfahren u. dgl.
Farbenveränderung des Bromsilbers durch einen Jodidgehalt 548, 551, 556, 559.
Farbige Entwicklung 376, 402.
Farblacke, Analogie zu den Photohaloiden 169.
Farbrasterbilder, Jodsilberausbleichung für — 579.
Farbrasterverfahren, Silbergranulationen beim 628.
Farbrasterverfahren, Umkehrung bei diesem 621, 626 u. f.
Farbschleier 358.
Farbstoffe, Abschwächung durch 680, 683.
—, Absorption im kristallisierten Silberchlorid 26, 27.
—, Adsorption von 169. 646.
— als Indikatoren 646.
— als Peptisationsmittel 102.
— als Resonatoren 695, 704.
— als Verzögerer 510.
—, Ausbleichung der, Verzögerung durch Desensibilisatoren 693.
—, Beeinflussung der Chlorsilberkristalle durch 26, 27.
—, Empfindlichkeitssteigerung durch 694.
—, Entwicklungsbeschleunigung durch 345, 376, 377.
—, Erhöhung der Weißempfindlichkeit von Bromsilber durch 110, 111.
—, Korndeformierung durch 27.
—, optische Sensibilisierung durch 252, 675.
—, Orthochromasie ohne 323.
—, Panchromasie ohne 252.
—, saure, Färben der Wolle mit 468.
—, Schutzwirkung 24, 25, 345, 377, 726.
—, Silber als 365.
Farbstoffe, stabilisierende Wirkung auf Halogensilbergele 90.
—, Verschleierung durch 337, 344, 682.
—, —, Verhinderung durch 338.
—, Verzögerung der Reifung durch 25.
—, Wanderung in verschiedenen Kolloiden 502.
Farbstoffionen 646.
— — Bromsilber 402.
Farbtöne auf Chlorsilber 403.
Fasern, Anfärbung mit Silber 356.
Feinkornplatten 53, 105, 111, 112 407.
Ferrifluorid 331.
Ferrizyanide und Gelatine 454. 455.
Ferrizyanidtonungen, Gelbfärbung der Weißen 467.
Ferro-Oxalatentwickler 375.
Ferrozitrat 375.
Ferrozyanide und Gelatine 457.
Ferrozyankalium 421.
Ferrozyankupfermembran 98.
Ferrozyansilber als Beize 541.
Ferrozyanwasserstoffsäure 467.
Ferrotypie 356, 522.
Feste Lösungen von Subhaloid in Normalhaloid 131.
— — — Silber in Chlorsilber 206.
Feuchtigkeitsgehalt der Emulsionsschicht 120.
Films, chemische Zusammensetzung 124.
—, Haltbarkeit 129.
—, Lösungsmittel für 124.
—, Reißfestigkeit 124, 125.
—, Verbrauch in der Kinoindustrie 125.
Filter für Dunkelkammerbeleuchtung 715.
— gegen Keimwirkung 427, 432, 510 bis 512.
Filterfarbstoffe bei der Desensibilisierung 401.
— und Schichttiefenentwicklung 401.
Fischleim im Entwickler 509.
Fixierbad, alkalisches 369.
—, saures und Gelatine 458, 468.
Fixieren, Entwickeln nach dem 145, 369.
— mit Ammoniak 153.
— — Bromammonium 153.
— — Thiosulfat 145—150.
— — Zyankalium 152, 451.
— — —-Sulfitmischung 152.
Fixierprozeß 452.
Fixierung, verlangsamte von in Jodsalz vorgebadeten Platten 527.

Flavindulin 692, 700, 727.
Fluorsalze im Entwickler 381.
Flüssigkeitsschichten, unsichtbare 457.
Formaldehyd als Gerbungsmittel 437.
—, Bildung bei der Belichtung der Gelatine 469.
Formen des Silbers 353 u. f.
Formkatalysatoren, Halogensilber als — 57.
Fortsetzende Wirkung des Lichtes 315, 320.
Fuchsin 26, 579, 687, 690, 700.
Funken, elektrischer und Gelatine 469.
Funkenlicht, intermittierendes, Wirkung des — 318.

G.

Gallerten, Halogensilberbildung in 3.
—, Strukturbildung in 418.
—, Zellen in 457.
Gallussäure 421.
— als Präservativ 518.
Gaslichtpapier 402.
Gefaulte Gelatine, Schutzwirkung 28.
Gehalt der Handelsplatten an Halogensilber 118—120.
Geisterphotographie 411.
Gelatine, Abhängigkeit der Farbe der Silbersole von der 357.
—, Adsorption zwischen Bromsilber und 91, 433.
—, Adsorptionsverbindungen der 437 u. f.
—, Adsorptionsvermögen für Säuren 393.
—, Adsorptionswirkungen 488 u. f.
—, Allyldiäthylthioharnstoff in der 478, 728.
—, Allylthiokarbamid in der 478, 479, 728.
— als chemischer Sensibilisator 421, 422, 423, 491.
— als Einschluß im Bromsilberkorn 425, 426, 434.
— als Filter gegen Keimwirkung 427, 428, 432, 433.
—, Anfärbung mit Ferrizyanwasserstoffsäure bei der Tonung und Beseitigung derselben 467.
—, bakterizide Wirkung der Silbersalze auf 493—495.
—, Beeinflussung d. metastabilen Grenze durch 427.
— bei der Entwicklung 405, 406.
—, Brechungsindex 471.
Gelatine, direkte Reduktion des Bromsilbers durch 9.
—, Gerbung der — 437 u. f.
—, Hauchbilder auf 469.
— im kristallisierten Chlorsilber 434, 435.
— Koagulation 440, 464.
—, Lichtempfindlichkeit der 469.
—, Literatur 470.
—, Löslichkeit in Bromkalium, Rhodanammonium usw. 459.
—, Peptisation durch 88, 89.
— photographische 471.
—, Rolle der — in den photographischen Schichten 29.
— Sensibilisatoren 483, 485.
—, Stickstoffgehalt 484, 485.
—, Thiokarbamide in der 9, 479, 480, 485.
— und Bariumchlorid 453.
— — Bleinitrat 453.
— — Bleioxyd 463.
— — Eisenrhodanid 453 u. f.
— — elektrische Funken 469.
— — Ferrizyanide 454, 455.
— — Kobaltsalze 465.
— — Kupfersalze 448, 463, 485.
— — Metaphosphorsäure 468.
— — Nickelsalze 465.
— — Oxalsäure 442.
— — Pikrinsäure 647.
— — Quecksilberchlorid 453.
— — Quecksilbersulfid 464.
— — saures Fixierbad 458, 468.
— — Silbersalze 450, 493.
— — Silbersulfid 464.
— — Tonerde 443, 444.
—, Unterschied in den verschiedenen Qualitäten der 471 u. f.
—, Verhinderung der Halogensilberausfällung 2.
—, Wirkung des Auswaschens der — 473, 484.
— X 473, 474, 476.
— — Identifizierung 477.
— — in Vegetabilien 476.
— — Löslichkeit in Äther, Ligroin 474.
Gelatineemulsion, Ausflocken von — mit Gummi arabicum 94—96.
Gelatinegehalt des Halogensilberkorns 425, 434—437.
Gelatineunterguß im Kollodiumprozeß 502.
Gelatoidfolien 437.
Gelbfärbung der Weißen bei den Ferrizyanidtonungen 467.

Gelbfärbung der Weißen bei der Urantonung 467.
Gelbfilter in farbenempfindlichen Platten 401.
Gelbscheibe, Nachkopieren unter der — 326.
Gelbschleier 407.
Gele, Lichtbrechung an 471.
—, Spannungen, innere der 470.
Gelstruktur, Veränderung 100—102.
—, Wirkung der Quecksilbersalze auf die 101.
Gerbung der Gelatine 437 u. f.
— mit Alaun 437, 454, 545.
— — — — Chromalaun 437.
— — — — Eisensalzen 418, 440, 454, 463.
— — — — Entwickleroxydationsprodukten 417, 467.
— — — — Formaldehyd 437.
— — — — Goldchlorid 448.
— — — — kolloiden Hydroxyden 439.
— — — — Kaliumferridoxalat 447.
— — — — Kaliumpermanganat 449.
— — — — Kupferoxyd 463.
— — — — Mangandioxyd 449.
— — — — Permanganat 449.
— — — — Quecksilberoxyd 463.
— — — — Silbersuperoxyd 461. 462.
— — — — Sulfiden 464.
— — — — Uransalzen 448, 454.
— — — — Tannin 437.
— — — — Thiosulfat 458.
— — — — Vanadinchlorid 465.
— — — — Vanadinoxyd 465.
— — — — Zitraten 442, 444, 445.
—, reversible 458.
Gerbungstheorie der Solarisation 610, 630.
Geschichte der Desensibilisierung 678.
Geschichte des latenten Bildes 211.
Geschmack der Silberhaloide 493.
Gitterdistorsion 763.
Gitterenergie 644.
Gitterstörung 54.
Gitterstruktur des Bromsilbers 534, 555.
— — Jodsilbers 534.
—, Verschiedenheit bei den Silberhaloiden 534.
Gittertheorie und Kristallform 50, 656, 741.
Gitter von Brom- und Jodsilber 555.
Glanz photographischer Schichten 103.
Glas, Hauchbilder auf 470.
—, Putzen im nassen Verfahren 429.
Glasdicke der Platten 121.
Glassilberspiegel, jodierte 82, 233, 276.
Glasversilberung 428, 509.
Gleichgewicht zwischen AgBr u. AgJ 555.
Gleichgewichtszustand bei der Solarisation und dem Herschel-Effekt 197.
Glutin, Verbindung mit Arabinsäure 96
Glyzerin 421, 499, 509, 515.
Glyzinbrei 403.
Glyzinentwickler 395.
— mit starkem Bromkaliumzusatz 403, 407.
— -Pottascheentwickler 136.
Gold, kolloides 169, 175, 182, 233, 296.
—, Schutzwirkung der Gelatine bei kolloidem 28.
— zum Anfärben des Chlorsilbers 175.
Goldchlorid als Entwickler 163.
— als Gerbungsmittel 448.
Goldsalzlösungen im ultravioletten Lichte 28.
Goldtonung von Diapositiven 402.
Gradation 106, 111, 112, 113, 117.
— und Schichtdicke 111—113.
Graininess 105.
Graphit, Verstärken mit — 508.
Graukeilsensitometer 15, 43, 116, 590.
—, Photometerpapier für 43.
Größe des Bromsilberkornes 6, 16, 119.
Größenfrequenzkurven 767.
Größenfrequenzverteilung der Bromsilberkörner 735.
Größenverteilung der Empfindlichkeitskeime 768.
Grünempfindliches Bromsilberkollodium 155.
Grünfärbung der Quecksilberjodidschichten 75.
Guanidin 480.
Guanidinsulfozyanat 485
Gummiarabikum als Reifungssubstanz 29, 486.
— — als Schutzkolloid 28.
— —, Ausflockung von Gelatineemulsionen durch — 94—96.
— bei der Peptisation 89.
— im Entwickler 509.
— und Jodsilber 28, 95.
— — Karamel als Fällungsmittel für kolloide Tonerde 446.
— —, Verbindung mit Glutin 96.
—, Verhalten gegen emulgierte Metallsalze 96.
Gummidruck 438.

H.

Haarsilber 291.
Halbchlorsilber 131.
Hallwachseffekt 648.
Halogenabsorbierende Agenzien als Sensibilisatoren 422.
— — — — — bei Photobromid 203.
— — bei Photojodid 208.
gegen die Umkehrung 586.
— — und Solarisation bei Kollodiumplatten 521.
Halogenabsorptionsmittel und Überexposition 614.
Halogensilber in seinen verschiedenen Formen 1 u. f.
— als Formkatalysator 57.
—, Einschluß von Gelatine im 435, 436.
—, Korn, Gelatinegehalt 425, 434—437.
—, Lichtabsorption 3, 38.
—, Mechanismus der Lichtwirkung auf 647 u. f.
—, Niederschlagsmembranen aus 96, 99.
—, Reduktion durch Leukobasen 690.
—, Reinigung durch Umkristallisation bei der Reifung 34.
—, Strukturveränderung des 230, 231, 240.
— und Bleibromid, Komplexbildung zwischen 102.
— und Thiosulfat 451.
—, Vegetationen aus 96—100.
—, Verbindung mit metallischem Silber 166.
—, Zerstäubung 82, 211.
Halogensilberbildung in Gallerten 3.
Halogensilbergehalt der Platten 118, 122.
Halogensilbergele, stabilisierende Wirkung der Farbstoffe 90.
Halogensilberschichten verschiedener Korngröße, Unterschiede in der Entwicklung von 401.
Haloidsalze, Entwicklungsbeschleunigung durch 22, 526—533.
Haltbarkeit der Films 129.
— — Platten 126.
Handelsplatten, Halogensilbergehalt 118 bis 120.
Harnstoff bei der Kristallisation von Natriumchlorid 745.
Hauchbilder 82, 235, 236, 275, 319.
— auf Gelatine 469.
— auf Metallen 277.
Hauchbilderähnliche Erscheinungen auf Glas 470.
Hautfärbung mit Silber 366.
Hellichtentwicklung 110, 419, 678 u. f.
Herschel-Effekt 197, 322, 323, 607, 613, 704, 709—716, 719.
—, Dauer der Vorbelichtung 711.
— und Desensibilisierung 710. 712, 713.
Heterogene Systeme 492.
Heterogenität der Kornzusammensetzung und der Korngrößenverteilung 766.
Heteropolare Kristalle 742.
Hexachloraethan 124.
Hexanitrodiphenylamin (Aurantia) 64.
Hilfsbelichter 287.
Hohlraumfreies Jodsilber 536, 542.
Homöopolare Verbindungen 661.
Honig in den Kollodiumschichten 496.
Hornigwerden von Kollodiumschichten 497, 501.
Hurter und Driffield-Zahlen 115.
Hydraentwickler 615.
Hydraplatte 615.
Hydratationswärme 644.
Hydrazinhydrat 281.
Hydrierungstheorie der Sensibilisierung und Desensibilisierung 726.
Hydrochinon 417.
— und fortsetzende Lichtwirkung 320.
Hydrochinonentwickler, Vorschrift 711.
—, Eigenart desselben 376.
—, Jodtinktur im 526.
Hydrogele, Anätzung derselben 90.
—, Peptisierung der — 86.
Hydrolyse der Silberlösungen 492.
— des Platintetrachlorides 492.
Hydrosol des Bromsilbers 2, 88, 166, 211, 432.
— — Chlorsilbers 2, 431, 432.
— — Jodsilbers 87.
Hydrosulfit 177, 377, 571.
Hydroxydkörper 250, 251.
Hydroxylionen 670.
Hydrüre des Silbers 353.
Hypophosphit, Reduktion von metallischem Silber 176, 345 u. f.
—, Verschleierung durch 338, 345.
Hypothetisches Silbersubchlorid 101.

I.

Impermeabilität der trockenen Zelloidinschicht 497.
Indikatoren, Farbstoffe als 646.
„Individualität“ der photographischen Schichten 225.
Indoxyl 159.

Indulin 691.
Inertia 297, 768.
Infektion mit Rotsensibilisatoren 726.
Infrarot 708. 712.
Interferenzfarbenphotographie 1, 2.
Interferenzfarben bei den Photochloriden 192.
Intermediäres bei der Emulsionsbereitung 57.
Intermittierende Belichtung beim Claydeneffekt 611.
— —, Wirkung auf Photobromidgelatine 209.
Intermittierendes Funkenlicht, Wirkung auf Gelatine 318.
Intragranuläre Reifungsvorgänge 33, 45.
Ionenadsorption an Silberhalogeniden 643.
Ionenart und Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers 35.
Ionenbindung und nichtpolare Bindungsart 660.
Ionendeformation 13, 482, 560, 696.
Ionisierungsarbeit der Metallatome 652, 653.
Isochinolinrot 25, 579, 700, 701.
Isothiozyanate 478, 479, 480, 483.
Isotope Atomarten 637.
Isotopie, Literatur 675.

J.

Janusgrün 342, 682, 686, 688, 698.
Jod, Räuchern mit 82, 233, 241.
Jodabsorbierende Agenzien bei der Belichtung des Jodsilbers 242, 258, 275.
Jodbromsilber 557.
—, Fortsetzung der Lichtwirkung auf 315.
Jodbromsilberplatten; Reifung 503.
Jodide, Aufhebung der Solarisation durch 531.
—, Empfindlichkeitssteigerung des Bromsilbers durch 548 u. f.
—, Farbenveränderung des Bromsilbers durch 548, 551, 556, 559.
—, Keimbloßlegung durch 220—222, 279, 374, 521, 526.
—, Schleierbildung durch 547.
Jodierte Silberspiegel, Zerstäubung 82, 233.
Jodierungslösung, Renwicksche 574, 699.
Jodkalium bei der Jodsilberreifung 67.
— und Silbernitrat, Adsorption durch Jodsilber 91.
Jodkalium, Zerstörung des Kristallgitters durch 544.
Jodsalze als Entwicklungsbeschleuniger 162, 526.
—, Wirkung auf Bromsilber 528 u. f.
Jodsalzvorbad für Platten, verlangsamte Fixierung 527.
Jodsilber, Abklingen der Lichtwirkung auf 619.
—, Absorptionsvermögen für Silberionen 534.
—, alkalischer Amidolentwickler für 574.
—, anomale Desensibilisierung 697.
—, Ausbleichbilder auf 572, 579, 695.
—, Ausflockung durch Gummi arabikum 95.
—, Belichtungskeime, Eigenart der bei 569.
—, chemische Veränderung im Licht 241.
—, Dimorphie 556.
—, direkte Positive auf 573 u. f.
—, Fällung von — neben Bromsilber 17.
—, Farbenempfindlichkeit beim Ausbleichprozeß 574.
—, Farbenerscheinungen beim Belichten 258.
—, Farbenübergang beim Erhitzen 556.
—, Gitter von 555.
—, Gitterstruktur des 534.
—, im Auskopierprozeß 580.
— im Reifungsprozeß des Bromsilbers 12, 58, 59, 60, 61, 559.
— in der Bromsilberemulsion 1, 13, 14, 18, 44, 59.
— — — Lippmannemulsion 15.
—, Jodsalzfreie Emulsion 14.
—, Koagulation der Gelatine durch — 464.
—, kolloides 5.
—, Kristallform 556.
—, kristallinisches 67.
—, latentes Lichtbild auf 133, 155, 398, 400.
—, Lichtreifung 82.
—, Löslichkeit 493.
—, — in Ammoniak 5, 68, 493.
—, mechanische Bilder auf 84, 233, 241, 258, 398, 399.
—, — und chemische Veränderung durch Licht 241, 259.
—, Mikrophotogramm des zerstäubten 234.
—, Neuere Untersuchungen über — 580.
—, optische Sensibilierung 696, 699.

Jodsilber, Peptisation durch Gelatine 89.
—, Peptisierung 87, 88.
—, physikalische Form und Anfärbung 542.
—, Räuchern über Jod 241.
—, Reifung 67, 84.
—, — durch Ammoniak 5, 67, 68.
—, Ringsystem 309.
—, Schichtoberflächenentwicklung 398 bis 400, 513.
—, schleierwidrige Wirkung 14.
—, topographische Verteilung in Kollodium 499.
—, Trübung im Lichte 82, 84, 241, 258.
—, Umkehrung bei 204, 513.
—, Umkristallisation 68.
—, — durch Jod 242.
— — und Becquerel-Phänomen 317.
— — Gummi arabikum 28.
— — Reduktionskeime 581.
—, Verhalten des solarisierten — gegen Oxydationsmittel 572.
—, Verhalten gegen Chromsäure 582.
—, Verteilung im Bromsilber 13, 16, 18.
—, Wanderung des Jodes beim Belichten von 205, 232.
—, Wirkung der erregenden Strahlen 315.
—, Zerstäubung 80, 82, 232, 234, 258.
—, Zerteilungsfarben 231, 232, 258.
Jodsilber-„Arten" (nach Schnauss) 553.
Jodsilberausbleichschichten, Rotempfindlichkeit der 699 u. f.
Jodsilberbild, Abreiben des 82, 211, 230, 231, 233, 398, 399.
—, Eigenart des — 567.
—, Entwicklung des latenten unter gelbem oder rotem Glas 317, 318.
—, Nachbelichtung 315, 317, 318.
Jodsilbergel 91.
— -Gelatine 28, 400.
— —, Vorschrift 582, 713.
—, Abklingen des latenten Bildes auf 619.
—, Auflösungsvermögen 401.
— -Gehalt im Bromsilber und Korngröße 1, 13, 14, 18, 44, 59, 588, 769.
— -Hydrosol 87.
— -Kollodium 420.
— —, latentes Bild auf, nach dem Fixieren 133.
Jodsilberspiegel, Farbänderung 231.
—, Hauchbild auf 276, 277.
Jodtinktur als Entwicklungsbeschleuniger 162, 526, 528.
— im Hydrochinonentwickler 526.
Jodwasserstoff, Photolyse 663.
Jones-Plate Tester s. Jones-Skala.
Jones-Skala 48, 135, 527.

K.

Kadmiumbromid bei der Reifung 52, 53.
Kadmiumdampf in der Daguerreotypie 275.
Kaffee als Präservativ 508, 509.
Kaliumferridoxalat, Gelatinegerbung mit 447.
Kaliumnitrat im Reifungsprozeß 63.
Kaliumnitrit in der Emulsion 44, 144.
Kaliumpermanganat, Gelatinegerbung mit 449.
Kalkkorn 42, 104.
Kalomel, Wirkung auf Chlorsilber 101.
Kampfer im Film 124.
Kanalstrahlenanalyse 637.
Karamel und Gummi als Fällungsmittel für kolloide Tonerde 446.
Kardioid-Ultramikroskop 81, 197.
Kasein, Schutzkolloidwirkung 28.
Katalase 339.
Katalysator, Entstehung eines — bei der Lichtwirkung 296.
Katalysatoren bei der Wasserstoffsuperoxyd-Zersetzung 339.
Katalyse der Belichtungskeime 285.
Kautschukunterguß im Kollodiumprozeß 502.
Keimaktivierung durch Alkalien 227, 228, 340.
Keimbloßlegung, Aufhebung der Solarisation durch 396, 521, 531, 599, 600.
Keimbloßlegung durch Jodide 220, 221, 222, 279, 374, 521, 526 u. f.
— durch Zyankalium, Rhodankalium und Thiosulfat 222, 537.
— nach primärem Fixieren 161, 533.
— und Lainer-Effekt 533.
—, Photohaloide 530.
— und solarisiertes Bild 531.
— und Strukturveränderung 545.
Keime, okkludierter Zustand der 351.
Keimeigenschaft des Photochlorids, Verlust 218.
Keimfreie Platten 10.
Keimisolierung 223, 225, 351, 683.
— als Adsorptionsverdrängung 225.
— beim latenten Schleier 333.

Keimisolierung durch Entwickler 233.
— — Farbstoffe 223.
Keimkatalyse 12, 278, 291.
— bei der Belichtung 278, 285.
Keimreichweite 7.
Keimschädigende Wirkung der Silbersalze 494.
Keimvergiftung 28.
Keimwirkung, Filter gegen 427, 432, 510 bis 512.
Keimzerstörung 10, 11.
— durch Chromsäure 9, 10, 11, 106, 265, 531.
Kernladung 636.
Kieselsäure, kolloide 446.
Kinoindustrie, wirtschaftliche Bedeutung 125.
Koagulation der Gelatine durch Brom- und Jodsilber 91, 440, 464.
Koagulationstheorie der Solarisation von Arens 246, 587, 595.
Kobaltsalze und Gelatine 465.
Kodein 485.
Kollargol 169, 365, 512.
Kollodium bei der Peptisation 89.
Kollodiumbadeplatten, farbenempfindliche 523—525.
Kollodiumemulsion 505, 507.
—, Empfindlichkeitssteigerung und Schleierbildung beim Eintrocknen 495, 497, 507.
—, Reifung 424, 503, 504.
Kollodiumfilter für Osmose 499.
Kollodiumhaut, Anfärbung als Reagens auf Permeabilität 501.
—, Durchlässigkeit der — 497, 498, 500.
— und deren Porenweite 499.
—, Verhornung der — 497, 501.
Kollodiumplatten, Ammoniakentwicklung 252 u. f., 522.
— gegenüber photomechanischer Platte 108.
—, Hornigwerden der 497. 501.
— mit Gelatine- oder Kautschukunterguß 502.
—, nasse 108, 429.
—, Spiegel auf 513.
—, Topographie des Silbers in 512, 513.
—, Umkehrungserscheinungen bei 253, 513.
—, Verstärken 373.
—, Wirkung von Narkotin auf 485.
Kollodiumschichten, Auswaschbarkeit 511.
Kollodiumschichten, Diffusion 512.
—, Empfindlichkeitssteigerung durch Eintrocknen 505.
—, Honig in 496.
Kollodiumschichten, kolloidchemische Verhältnisse in den — 495—513.
—, Kristalloide in 514.
—, Strukturänderung durch Eintrocknen 319, 503, 506, 520
—, Verschleierung durch Eintrocknen 505.
—, Wabenstruktur 413.
—, Zucker in 515.
Kollodiumtrockenplatten, 420 496, 504, 513 u. f.
—, Alkoholvorbad für 496, 514, 517.
—, Solarisation 521.
—, — und Wasserstoffsuperoxyd 521.
Kollodiumwolle 124.
Kolloidchemie, Literatur 1.
— der Entwicklung 389.
Kolloide, Einfluß auf die Lichtempfindlichkeit des Chlorsilbers 435.
—, mechanische Verzögerung der Entwicklung durch — 508, 510.
—, Schutzwirkung der 22, 24, 28, 509, 510.
—, Wanderung von Farbstoffen in verschiedenen — 502.
—, Hydroxyde als Gerbungsmittel 439.
Kolloides Gold s. Gold.
— Silber s. Silber.
Kometen in trocknenden Negativen 493.
Komplexbildung zwischen Halogensilber und Bleibromid 102.
Komplexsalze der Silberhaloide 50, 68.
Kongokorinth 26.
Konstante, Avogadrosche 293.
—, Plancksche 293.
—, Schwarzschilds und Röntgenstrahlen 310.
Korn des Bromsilbers, Gelatinegehalt des 425.
— — reifen Bromsilbers 119.
—, grobes, photographischer Platten 104.
— photographischer Schichten 103—125.
— solarisierter Platten 593.
— unentwickelter Platten 103.
Korncharakteristik 755, 756.
Korndeformierung durch Farbstoffe 27.
Korneinschlüsse 45, 50, 54, 435, 436.
Kornempfindlichkeit 296—299.
Kornexplosionen 44, 45, 46.
Kornformen des Bromsilbers 93.

Kornformveränderung bei der Entwicklung 382, 385, 390.
Korngröße der Lippmannemulsion 3, 4, 16.
— — gewöhnlichen Emulsion 6, 119.
— des Bromsilbers 6, 16, 119.
— — Jodsilbers s. d.
— entwickelter Platten 123.
—, Förderung durch Bromsalzüberschuß 49.
—, Klassifikation 751.
—, Löslichkeit als Funktion der 47.
—, Messungen 119, 123.
— und Dispersität 747.
— — Lichtempfindlichkeit 19, 21, 23.
— — Solarisation 593, 602.
— — Verschleierung 19, 23, 24, 30, 343.
—, Unterschiede in der Entwicklung von Platten verschiedener 401.
Korngrößen-Frequenzverteilung 746.
Kornlose Emulsionen 2, 6, 7, 14, 15, 51.
— —, Empfindlichkeitssteigerung 15, 51.
— —, Erwärmen 15.
— —, Herstellung 16.
— — mit höherer Bromsilberkonzentration 7.
Kornoberflächenentwicklung 221, 371, 375, 391, 533, 571.
Kornschichten photographischer Platten 121.
Kornstruktur und Solarisation 593, 602.
Korntiefenentwicklung 371, 375, 391, 516, 533.
Kornvergrößerung durch Ammoniak 1, 5.
— — Bromsalze 51.
— mit abnehmender Empfindlichkeit 106, 524.
— und Reifen fertiger Platten mit Ammoniak 5.
Kornzahl der Bromsilberschicht 120, 123.
Kornzusammensetzung und Korngrößenverteilung 766.
Kristalle, Bau der — 635, 641.
—, heteropolare 742.
— salzartiger Verbindungen 641.
—, Valenzverbindungen der 742.
—, Wachstumgeschwindigkeit 739 u. f.
Kristallform des Bromsilbers 92, 93 u. f. 735 u. f.
— — Jodsilbers 556.
— — Quecksilberjodids 74, 75.
— und Gittertheorie 50, 656, 741.
Kristallgitter, Desorientierung 482.
—, Störung 50, 54.
—, Zerstörung durch Jodkalium 544.
Kristallgitterstruktur des Bromsilbers 13, 56.
Kristallisationszentren 257.
Kristallisierte Photohaloide 181, 182.
Kristalloide in Kollodiumschichten 514.
Kristallstruktur von Chlor- und Bromsilber 633, 642.
Kristallviolett 26, 688, 689, 715.
— zum Prüfen der Permeabilität 500.
Kristallwachstum des Bromsilbers 56.
Kupferazetat 490.
Kupferferrozyanid als Beize 541, 544.
Kupferjodür und Quecksilberjodid 560.
Kupferoxyd als Gerbungsmittel 463.
Kupfersalz und Eiweiß 464, 500.
Kupfersalze im Herschel-Effekt 708.
— in der Photochromie 189.
—, Verschleierung durch 337.
—, Wirkung auf Gelatine 448, 463, 485.

L.

Lagerung der Bromsilberkörner 121.
— photographischer Platten 127.
Lainer-Effekt 223, 530, 599 u. f.
Lassaignescher Prozeß 573 u. f.
Latenter Schleier 330 u. f.
Latentes Bild, Abklingen des 619, 706.
— —, Adsorptionstheorie 163, 213.
— — auf Jodsilber 133, 155, 398, 400.
— — Jodsilberkollodium nach dem Fixieren 133.
— — durch Lichtentwicklung bei Radiumstrahlen 101.
— —, Eigenschaften des primär fixierten 145.
— —, ein lichtelektrischer Prozeß 308.
— —, Entwicklung durch Licht 238, 260, 284.
— —, Geschichte und Theorie 211 u. f.
— —, Natur des 130.
— —, Peptisierung 230.
— —, Silberkeimtheorie nach Abegg 131, 212, 219.
Latentes Bild, Spektralanalytischer Nachweis der Unabhängigkeit der Substanz des — von der Wellenlänge des Lichtes 154.
— —, Strukturtheorie 131.
— —, Subhaloidtheorie 133, 157, 159.
— — Topographie des 278.
—, Übertragung 177.—

Latentes Bild, und Desensibilisatoren 683.
— — — Photohaloide als lackartige Verbindungen 211.
— —, Verhalten des latenten primär fixierten Bildes gegen Salpetersäure 148.
— —, Verhalten des latenten solarisierten Bildes gegen Salpetersäure 141.
— —, Verhalten gegen Salpetersäure 133, 135, 136, 139.
— —, — — Thiosulfat 135, 145, 148.
— —, Verhalten gegen Zyankalium, Ammoniak und Bromammonium beim primären Fixieren und darauffolgender physikalischen Entwicklung 152.
— —, Zurückgehen siehe Abklingen.
Latentes Chlorsilberbild, Wirkung der Bromsalze auf das 528.
— Druckbild, Ammoniakentwicklung 274.
— Jodsilberbild, Entwicklung unter gelbem oder rotem Glas 317, 318.
Laue-Diagramme des Silberhaloides 642.
Lebensstrahlen 411.
Leitfähigkeit, lichtelektrische 650.
Leukanilin 689.
Leukobasen 339, 342, 689, 729.
—, Reduktion der Halogensilberschichten durch 690.
— und Desensibilisatoren 686 u. f.
Leukoblau 689.
Leukobrillantgrün 689.
Leukokristallviolett 689.
Leukomalachitgrün 689.
Licht, ausbleichende Wirkung auf Photobromid 200.
—, — — — Photojodid 207.
—, chemische Veränderung des Jodsilbers im 241.
—, physikalische Veränderung der Silberhaloide durch 231 u. f.
—, polarisiertes, Einwirkung auf Photohaloide 191, 198.
—, rotes, Teilchenverkleinerung durch 194, 197.
—, ultraviolettes, Goldsalzlösungen im 281.
— verschiedener Wellenlänge, absolute Strahlungsempfindlichkeit gegen 249.
Lichtabsorption des Halogensilbers 3, 38.
—, Drapers Satz über 38.
— und Quantentheorie 647 u. f.
—, Veränderung der — des Bromsilbers durch einen Jodidgehalt 554.
Lichtbild, latentes primär fixiertes 145.
—, — — s. a. latentes Bild.
Lichtbilder, Entwicklung mit Ammoniak 27, 242, 243, 252, 253, 254.
—, mechanische 84, 241, 258.
Lichtbrechung an Gelen 471.
Lichtelektrische Leitfähigkeit 650.
Lichtelektrischer Effekt 647.
— —, innerer 650 u. f.
Lichtempfindlichkeit der Gelatine 469.
— des Bromsilbers 1, 35.
— — — und Ionenart 35.
— — Silbernitrates 491.
—, direkte 42, 44.
—, Drapers Satz 38.
—, Einfluß der Kolloide auf die des Chlorsilbers 435.
—, — von Silbernitratüberschuß auf die 2.
—, mechanische 82.
— und Belichtungszentren 292.
— und Entwicklungsart 425.
— und Korngröße 1, 19, 21, 23.
—, Verminderung durch Zerstörung der Reduktionskeime 37.
— vorbelichteter Platten, Zerstörung 5, 348 u. f. 530, 536, 722.
Lichtempfindlichkeitssteigerung des Asphalts durch Vorbelichten 291.
Lichtempfindlichkeitszentren 481, 482.
Lichtentwicklung 101, 238, 241, 260, 284.
Lichthofbildung 114.
Lichthoffreie Platten mit Mangandioxyd 449.
Lichthofschutz 449.
Lichtquantum 293, 294, 295, 487.
Lichtquellen bei der Sensitometrie 117.
Lichtreifung 6, 7, 82, 84.
— auf Aristoschichten 85.
— — Chlorsilber 85.
— der Auskopierschichten 84, 360.
— des Jodsilbers 82.
— — Quecksilberjodids 7.
Lichtstrahlen, Schwärzungskurve der 245.
Lichtwirkung, Abklingen der und Solarisation 616 u. f.
— auf Chromate 438.
— — Halogensilber, Mechanismus 647 u. f.
— — Jodsilber, zerstäubende 80, 82, 232—234.
— — Quecksilberjodid 71 u. f.
—, Entstehen eines Katalysators bei der 296.
—, fortsetzende 315, 320.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Lichtwirkung, und Natriumnitrit 320.
— und Röntgenstrahlen 310.
Lichtzerstäubung 235.
Liesegangsche Ringe 76, 425.
— — im Quecksilberjodid 76.
Lippmann-Emulsion 2, 3, 7, 37, 422.
—, jodsilberhaltige 15.
—, konzentrierte 7.
—, Korngröße 3, 4, 16, 19.
—, Reifung 3, 51, 422.
Literatur der Gelatine 470.
— — Isotopie 675.
— — Kolloidchemie 1.
— des Atombaues 675.
Lithiumbromid bei der Reifung 55.
Lockerung des Bromsilbers durch Jodsalz 530.
Löslichkeit als Funktion der Korngröße 47.
— der Gelatine in Bromkalium 549.
— — — — Rhodanammonium 459.
— der Gelatine X in Äther, Ligroin 474.
— des Bromsilbers, 3, 493.
Löslichkeit des Chlor-, Brom-, Jod- und Schwefelsilbers 493.
— — Chlorsilbers 4, 493.
— — flockigen und körnigen Chlorsilbers 4.
— — Jodsilbers 5, 68, 493.
Lösungsmittel für Bromsilber 3.
— — Films 124.
Luft beim Emulsionsprozeß 65.
Luftschleier 337, 338, 343, 417.
Luftschleier und Desensibilisatoren 338, 417.
—, Lumineszenztheorie 337, 338, 339.
Luftschleierbildung der Entwickleroxydationsprodukte 417.
Lumineszenzstrahlung, Peroxydreaktion als 339.
Lumineszenztheorie, Neutralisations — 339, 340.

M.

Magnesiumband als Lichtquelle 135.
Magnesiumbromid bei der Reifung 55.
Magnesiumnitrat 421.
Malachitgrün 579, 688, 690, 700.
Mangandioxyd als Gerbungsmittel 449.
— -Emulsion 449.
Mangandioxyd, lichthoffreie Platten mit 449.
—, Unterguß, Schleierbildung auf 450.
Manganoxydulsulfat 450.
Mangan- und Eisensalze im Neolentwickler mit Phenosafranin, Schleier durch 345.
Maßenabnahme des belichteten Bromsilberkornes 309.
Mattlackschichten, Wabenstruktur in 413.
Mechanische Lichtbilder 84, 241, 258.
— Lichtempfindlichkeit 82.
— Veränderung der Silberhaloide 211, 230, 231.
Mechanische Verzögerer der Entwicklung 508, 510.
Mechanisches Bild auf Jodsilber 84, 233, 234, 258, 398, 399.
Mechanismus der Lichtwirkung auf Halogensilber 647 u. f.
Membranen aus Metallsalzen 96 bis 100.
Messungen der Korngröße 119, 123.
Metallatome, Ionisierungsarbeit der 652, 653.
Metalldämpfe, Schleierbildung durch 348.
Metallgeschmack der Silberhaloide 493.
Metalle, Hauchbilder auf 277.
Metallisches Silber, Bildrest aus 148.
— —, Reduktion mit Hypophosphit 176, 345 u. f.
Metallnebel 171, 313.
Metallsalze, Amikronen in belichteten 281.
—, keimschädigende Wirkung 494.
—, Tonung mit 438, 455.
Metallsalzmembranen 96—100.
Metallsalzvegetationen 96—100.
Metaphosphorsäure und Gelatine 468.
Metastabile Grenze, Beeinflussung durch Gelatine 427.
Metastabilität des Entwicklers 236, 428.
Methylalkohol, Trocknen der Negative mit 467.
Methylenblau 26, 27, 181, 342, 682, 684, 687, 688, 698, 700, 701, 715.
Methylengrün 686.
Methylgrün 700, 701.
Methylviolett 181, 685, 686, 688.
Metol 407, 409, 417.
— zur Schleierzerstörung 333.
Metol-Silberverstärker 287, 373, 537.
Mikrographische Analyse 309, 747.
Mikroorganismen, Zerstörung trocknender Negative durch 493.
Mikrophotogramm der Entwicklung mit Ammoniak 257.
— des zerstäubten Jodsilbers 234.

Mikrophotographie der Bromsilberkörner 748.
— des Reifungsschleiers 290.
Mischen der Emulsion 31, 61.
— — —, Patente von Scheffer 62.
— — —, Reihenfolge der Komponenten 31.
— verschiedener Emulsionen, Veränderung der Schwärzungskurve 107, 113.
Mischgefäße 65.
Mischkristalle der Silberhaloide 49, 55, 554, 555, 763.
Mischung der Chromsäure zum Zerstören des Bildes 536.
Mittelton eines Porträtnegatives, Zahl der Bromsilberkörner 123.
Modifikationen der Silberhaloide nach Stas 9, 91.
Moleküle, Bau der 641.
Molekülkomplexverkleinerung der Silberhaloide (Peptisation) 87—102.
Molrefraktion 655.
Monomerisationstheorie 211.
Monone 34.
Multiplikationsfaktor (Watkins) 418.

N.

Nachbar-Effekt (Eberhard) 415.
Nachbelichtung 287, 315.
— in der Daguerreotypie 315.
Nachdigestion der Emulsion 66.
— s. a. Nachreifung.
Nachkopieren unter der Gelbscheibe 326.
Nachreifung 64.
Nachtblau zum Prüfen der Permeabilität 500.
Nährkörnertheorie der Entwicklung 113. 382, 386, 389.
„Narkose" des Bromsilbers 686.
Narkotin, Wirkung auf Kollodiumplatten 485.
Nasse Platte, Auflösungsvermögen der 108.
Nasse Platte gegenüber photomechanischer 108.
Nasses Verfahren 420, 429.
— —, Putzen der Platten im 429.
Natriumbromid in der Emulsion 54.
Natriumhypophosphit 176.
Natriumnitrit bei der Orthochromasie ohne Farbstoff 323.
— im Reifungsprozeß 63.
— und fortsetzende Lichtwirkung 320.
Natriumsulfid als Sensibilisator 481.
Natron, amidoessigsaures als Reifungsmittel 66.
—, arabinsaures, als Reifungsmittel 29, 486.
Naturskala photographischer Platten 113.
Nebenbelichtung 287.
— und Reifungsprozeß 288.
Negativ zweiter Ordnung 151.
Negativabschwächung durch Farbstoffe 680, 683.
Negative, Bakterien in trocknenden 493.
—, Duplikat- mittels Desensibilisatoren 707, 718.
—, — 574, 907, 707, 718.
—, — mittels Lassaignes Prozeß 574.
—, Kometen in trocknenden 493.
—, Nachkopieren harter unter Gelbscheiben 326, 327.
—, Schwitzen der 460.
—, Silberkorngröße im fertigen 123.
—, Verstärken mit Graphit bei Kollodium- 508.
—, — — Metol-Silber 287, 373, 537.
—, Wabenstruktur der 410, 412.
—, Wassertropfen auf 390.
—, Zerstörung trocknender durch Mikroorganismen 493.
Negativsilber, Deckkraft 390.
—, Peptisation 361.
—, Struktur 120, 363.
Negativsubstanz, Schwefelsilber in der 360.
Negativtrocknung mit Alkohol 467.
— mit basischem Chromalaun 466.
— — Pottasche 459.
Neolentwickler 345, 450.
Neutralisations-Lumineszenz 339, 340.
Neutralsalze, Beschleunigung der Entwicklung durch 345, 376, 522.
—, Schleier durch Eintrocknen mit 337.
Nichtpolare Bindungsart und Ionenbindung 660.
Nickelsalze und Gelatine 465.
Niederschlagsmembranen 96, 454, 457, 468.
— aus Halogensilber 96, 99.
Niederschläge, Oberflächenspannung flüssiger 457.
Nilblau 687.
Nitrate bei der Reifung 62, 63, 64.
— als Desensibilisator 63.
Nitrite, Schirmwirkung der 63.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Nitrite, als Gegenmittel gegen Solarisation 587 u. f., 614.
— als Sensibilisator 422.
— als Verzögerer der photochemischen Schwärzung des Chlorsilbers 422.
Nitrofilm 124.
Nitrophenole 64.
Nitroprussidnatrium als Desensibilisator 64.
Nitrozellulose 124, 497.

O.

Oberfläche der Platten 103, 125, 235.
Oberflächenentwicklung 221, 405.
Oberflächenglanz 104.
Oberflächenkräfte d. Silberhalogenide 643.
Oberflächenreagens, Anfärbung als 542.
Oberflächenspannung flüssiger Niederschläge 457.
Od-Ausstrahlungen 411.
Okkludierter Zustand der Keime 351.
Okklusion von Bromsalzen im Bromsilber 49, 54, 56.
Optische Absorption des Bromsilbers 244, 245.
— Sensibilisierung durch Bisulfit 252.
— — — Farbstoffe 252, 675.
— — — Silber 286.
— — photographischer Papiere 694.
— — und Bromsilber 523.
— — von Jodsilber 696, 699.
Orientierungstheorie von Sheppard 481, 483.
Orthochrom T 25, 102, 579, 728.
Orthochromasie 678.
Orthochromasie ohne Farbstoff 323.
Orthochromatische Platten und Röntgenstrahlen 564.
Osmose, Kollodiumfilter für 499.
Ostwald-Reifung 37, 79, 83, 255, 256, 257, 424.
Ostwald-Schaum-Theorie des Entwicklungsvorganges 212, 368.
Oxalate bei der Gelatinegerbung 442, 444, 445.
Oxalatentwickler = Ferrooxalatentwickler 375.
Oxalsäure und Gelatine 442.
Oxydation von kolloidem Silber durch Terpentinöl 197.
Oxydationsmittel in der Photochromie, Wirkung der 184, 185 u. f.
—, Verhalten des solarisierten Jodsilbers gegen 572.
Oxydationsprodukte des Entwicklers 345, 467.
Oxydationstheorie der Desensibilisierung 680, 682, 693.
— der Solarisation 196, 203, 204.
— des Herschel-Effektes 196.
Oxydierende (rote) Strahlen 195, 198, 714.
— Wirkung der roten und gelben Strahlen 195, 196.
Ozobromdruck 466, 467.
Ozonwirkung auf die Platte 337.

P.

Panchromasie ohne Farbstoffe 252.
Panchromatische Platten und Desensibilisatoren 380.
Panchromatischer Sensibilisator, Silber als 217, 218, 321.
Panpapier 402.
Paradoxien, Entwicklungs- 408.
Para-Phenylendiamin als Entwickler 160.
—, Wiederherstellung verschleierter Platten 333.
—, Zerstörung des Schleiers mit — 333, 351.
Passiver Zustand des Silbers 211, 213.
Peptisation der Silberhaloide 87—102.
— des latenten Bildes durch Entwickler 229, 230.
—, Dextrin bei der 89.
—, Eiweiß bei der 89.
—, Gummi arabikum bei der 89.
—, Kollodium bei der 89.
Peptisierende Wirkung von Ammoniak 89.
Peptisierung, Anätzung bei der 90.
— der Photohaloide 179.
— der Silberhaloide 60, 87, 88, 89, 94.
— des Jodsilbers 87, 88, 89.
— — Negativsilbers 229, 361.
— — Silbers 229.
— durch Farbstoffe 102.
Permanganat als Gerbungsmittel 449.
—, Ausbleichen der Bromsilberplatten mit 626.
— zur Entsilberung 626.
Permeabilität, Anfärbung von Kollodiumhäuten als Reagens für 501.
— der Kollodiumhaut 497.
—, Kristallviolett zum Prüfen der 500.
—, Nachtblau zum Prüfen der 500.
Peroxyd-Reaktion als Lumineszenz-Strahlung 339.

Persulfatabschwächung 161, 361, 461.
—, Einfluß von Safraninentwickler auf 161.
— mit Alaunzusatz 462.
Phenanthrenchinon-Farbstoffe 692, 727.
Phenazin 691.
Phenosafranin 26, 224, 377, 576, 681, 682, 687, 697, 700, 701, 724, 733.
— und Mangan- und Eisensalze im Neolentwickler, Verschleierung durch 345.
Phenylendiamin zur Schleierzerstörung 333.
Phenylhydrazinbisulfit als Entwickler 615.
Phenylisothiozyanat 477.
Phenylpropiolsäure 671.
Phosphor, Bildung von kolloidem — im Licht 18.
— in der Emulsion 22, 23.
—, Umwandlung des 81.
Phosphoreszenz 649.
Phosphorwasserstoff, Schleierbildung durch 336.
Photechische Reaktion 337.
Photobromid, Ausbleichung im Lichte 200.
—, Bildung durch Koagulation mittels Farbstoffen 180.
—, Bildung durch Reifung 180.
— des Silbers 133.
—, Entwicklung 209.
—, kristallisiertes 182.
—, Umkehrung auf 200, 595.
— und intermittierende Belichtung 209.
— und Röntgenstrahlen 209.
—, Verhinderung der Umkehrung durch halogenabsorbierende Stoffe 586.
—, zweite Umkehrung beim 606.
Photobromid-Emulsionen 199, 201.
— -gelatine, Wirkung intermittierender Belichtung auf 209.
Photochemie der Photohaloide 183.
Photochlorid 164 u. f.
— -Gelatine 179, 217.
—, Interferenzfarben auf 192.
—, kristallisiertes 213, 283, 345.
—, Verlust der Keimeigenschaft 218.
Photochromie 100, 183, 607.
—, Chromsäure in der 189.
—, Kupfersalze in der 189.
—, Poitevinsche 183.
—, Tabelle der Farben von Herschel 193.
—, Zinksalze in der 191.
Photodromie 81, 469.
Photoelektrische Erscheinungen am Jodsilber 232.
Photographie, transzendentale 411.
Photographische Papiere, optische Sensibilisierung 694.
Photohaloide als Adsorptionsverbindungen 163, 210.
—, Farbenanpassung der 193 u f.
—, Farblacke, Analogie zu den 169.
Photohaloide, Keimbloßlegung und — 530.
—, kristallisierte 181, 182.
—, Photochemie der — und Poitevinsche Photochromie 183.
Photohaloide nach Carey Lea 164 u. f.
—, spektrale Empfindlichkeit 183, 217.
— und gefärbte Fasern 367.
— und latentes Bild als lackartige Verbindungen 211.
—, Zerstörung durch Salzsäure 352.
Photojodid 170, 204, 207, 529, 538.
— direkte Ausbleichung im Lichte 207.
— Halogenabsorbierende Substanzen bei 208.
Photokristallisation 81.
Photolyse von Jodwasserstoff 663.
Photomechanische Platte 93, 107, 122, 372.
— — gegenüber nasser Platte 108.
Photometer-Papier 41, 43.
Photometrie der Belichtungsstärke 135.
Physikalisch-alkalische Entwicklung 374.
Physikalische Entwicklung, 11, 136, 146, 152, 163, 235, 269, 370, 507.
— — des primär fixierten latenten Radiumstrahlenbildes 163.
— — primär fixierter Röntgenstrahlenbilder 163.
— —, Unsauberkeit bei der 429.
Physikalische Form des Jodsilbers entscheidend für die Anfärbung 542.
Physikalische Veränderung der Silberhaloide durch das Licht 231 u. f.
Pigmentverfahren 438, 444.
Pikrinsäure 64.
— und Gelatine 467.
Pinachrom 25. 102, 181, 693, 700.
Pinachromie 689.
Pinachromviolett 25.
Pinaflavol 111, 224, 228, 333, 576, 577, 688, 698.
Pinakryptol 691.
Pinakryptolgelb 576, 687, 693, 698, 700, 733.
—, Verhinderung des Ausbleichens von Farbstoffen 693.

Pinakryptolgrün 224, 576, 689, 700, 701, 724, 733.
Pinaverdol 25.
Pinazyanol 25, 252.
Pizzighelli-Edersche Chlorsilberemulsion 31, 53.
Platintetrachlorid, Hydrolyse 492.
Platten, Empfindlichkeitsangaben 115.
—, Haltbarkeit photographischer 126 bis 129.
—, Lagerung 127.
—, Schichtdicke der 119—121.
—, Verfalldatum 126, 128, 129.
Plattenempfindlichkeit 296, 297.
— und Feuchtigkeitsgehalt der Emulsion 120.
Plattengradation 106, 111—113, 117, 118.
Plattenkorn 103—125.
Plattenoberfläche 103—125.
Plattenschicht, Lichtabsorption in der 396.
Plattenstruktur 104, 105.
Polarisation eines neutralen Atoms im elektrischen Feld 655.
Polarisiertes Licht, Einwirkung auf die Photohaloide 191, 198.
Polychrome Silberteilchen 197.
Polydisperses System 299.
Polydispersität 24.
Polyone 34.
Poren der Kollodiumhaut 496, 499.
Porträtnegativ, Kornzahl im Mittelton 123.
Positive, direkte auf Jodsilber 573 u. f.
—, — Photobromidgelatine 216.
—, — mittels Clayden-Effekt 609.
Potentialmessungen des belichteten Bromsilbers 212.
Pottasche zum Trocknen der Negative 459.
Präservative 421, 496, 504. 509, 514, 516, 520, 521.
Primär fixiertes Bild 160.
Primärteilchen 49, 93.
Progressive und regressive Reaktionen 197, 613. 696.
Protone 34, 635.
Protuberanzen bei der Entwicklung 383, 384.
Prozeß-Film, Auflösungsvermögen 108.
Pseudosolarisation 359, 607.
Pulverspektra der Silberhaloide. 308.
Putzen des Glases im nassen Verfahren 429.
Pyrazin 691.
Pyridin als Reifungsmittel 67.
Pyrogallol 417.
— in Bier als Präservativ 509.
Pyroxylgummi 498.
Pyroxylin 497.
—, Verunreinigungen 498.

Q.

Quantentheorie 243, 487, 534, 647.
Quecksilber, physikalische Entwicklung mit naszierendem 370.
Quecksilberchlorid und Gelatine 453.
Quecksilberdampf in der Daguerreotypie 235, 420.
Quecksilberjodid, Anfärbung von kristallisiertem 182.
—, Kristallform 74, 75.
—, Liesegangsche Ringe im 76.
— und Desensibilisierung 698.
— und Gummi arabikum 28.
— und Kupferjodür 560.
— und Lichtreifung 71.
— und Silberjodid 560.
Quecksilberjodidemulsion, Ausflockung durch Gummi arabikum 95.
Quecksilberjodidgelatine, Abklingen des latenten Bildes auf 619.
Quecksilberjodidschichten, Braunfärbung 73, 75.
—, Druckwirkung auf 79.
—, Grünfärbung 75.
—, Rotfärbung 71 u. f.
Quecksilberjodid-Silberjodid, Druckwirkung auf 560.
Quecksilberjodürgelatine, Abklingen des latenten Bildes auf 620.
—, Desensibilisierung der — 698.
—, Reaktionsumkehrung bei 618.
Quecksilberoxyd als Gerbungsmittel 463.
Quecksilbersalze, Wirkung auf die Gelstruktur 101.
Quecksilbersulfid und Gelatine 464.

R.

Radiumstrahlen, latentes Bild durch Lichtentwicklung 101.
—, physikalische Entwicklung des primär fixierten 163.
Randschleier 50, 127, 347.
Rapidfiltergelb 401.
Räuchern des Jodsilbers über Jod 241.
— gefärbter Platten 26.
— mit Brom 83.

Räuchern mit Jod 82, 233..
— von Trockenplatten über Ammoniak 4, 26.
Raumgitter des Bromsilbers 308.
Rayons continuateurs 285, 321, 322, 323.
— excitateurs 316.
— protecteurs 327.
Reaktion, Crabtrees 684 u. f.
— der Chromsäure auf Bromsilbergelatine 141.
— des Wasserstoffsuperoxyds 521.
—, photechische 337.
—, progressive und regressive 197, 613, 696.
Reaktionen, sekundäre chemische, bei der Lichtwirkung 294, 295.
Reaktionsumkehrung bei Quecksilberjodürgelatine 618.
Reduktion des bindemittelfreien Bromsilbers 9, 21, 426, 427, 430, 431.
—, direkte des Bromsilbers durch die Gelatine 9.
— von Halogensilber durch Leukobasen 690.
Reduktionskeimbildung 30.
Reduktionskeime, Verminderung der Lichtempfindlichkeit durch Zerstörung der 37.
Reduktionsreifung 29.
Reduktionstheorie der Reifung 9, 29, 30, 288, 424.
Reflexionslichthof und Solarisation 595.
Regressionstheorie der Solarisation 321, 589, 395, 596.
Regressive Wirkung der roten und gelben Strahlen 195, 196.
Reichenbachsche Emanationen 411.
Reifung 1 u. f., 64, 424, 434.
—, Agglutinations- 49, 520, 583.
—, —, reversible 516.
— Bedeutung der Gelatine für die — 29, 434.
— der Badetrockenplatten 504.
— der Eiweiß-Emulsion 109, 110.
— — Jodbromsilberplatten 503.
— — Lippmannemulsion 3, 51, 422.
— des Bromsilbers 1 u. f.
— — des Bromsilber-Eiweiß 43.
— — Chlorsilbers durch Ammoniak 5.
— — Jodsilbers durch Ammoniak 5, 67, 68.
— — Quecksilberjodids durch Licht 71 u. f.
—, intragranuläre 33, 45.
Reifung, Kristallisation bei Rhodansilber 69.
— ohne Kornvergrößerung 109.
—, Ostwald- 4, 37, 83, 255, 256, 257.
—, Reduktionstheorie 9, 288, 424.
—, Reinigung des Halogensilbers durch Umkristallisation bei der — 34.
—, Störung durch Bleisalze 55.
—, Trübung bei der 37.
— und Ionendeformationslehre 13.
— und Kornvergrößerung fertiger Platten mit Ammoniak 4.
—, verbunden mit Empfindlichkeitsverringerung 524, 525.
—, Verhinderung durch Säuren 62.
—, Verzögerung durch Farbstoffe 25.
Reifungsmittel, Alkohol 67.
—, amidoessigsaures Natron 66.
—, Ammoniak 5.
—, Äthylendiamin 66, 67.
—, arabinsaures Natron 29.
—, Bariumbromid 55.
—, Erhitzen als 15, 30, 67.
—, Gummi arabikum 29, 486.
—, Jodsilber 12, 58—61, 559.
—, Kaliumnitrat 63.
—, Magnesiumbromid 55.
—, Natriumnitrit 63.
—, Nitrate 62, 63, 64.
—, Photobromidbildung durch 180.
—, Pyridin 67.
—, Strontiumbromid 55.
—, Zinkbromid 52, 53.
Reifungsprozeß 1.
— und Nebenbelichtung 288.
Reifungschleier im Mikroskop 290.
Reifungszerstörung 9, 10.
Renwicksche Jodierungslösung 574, 699.
Reproduktionsverfahren 438.
Resonatoren, Farbstoffe als — 695, 704.
—, kolloides Silber als — 701.
—, optische 695, 704.
Reversible Gerbung 458.
Reziprozitätsregel 613.
Rhodamin 224, 576, 579, 700.
Rhodanammonium, Löslichkeit der Gelatine in 459.
Rhodankupfer als Beize 541.
Rhodansilber, Reifungskristallisation 69.
Ringsystem des Jodsilbers 309.
Rittereffekt 613.
Rivanol 728.
Röhrchenmethode bei Metallsalzvegetationen 98.

Röntgenlicht, Verhalten des intermittierenden 311.
Röntgenographische Untersuchungen übe den photographischen Prozeß 307.
Röntgenspektrographie 740.
— der Silberhaloide 760 u. f.
Röntgenspektroskopie des Bromsilbers 307 u. f., 555.
Röntgenstrahlen, erregende Wirkung 319.
—, Fehlen des Schwellenwertes 310.
—, Gelten des Bunsengesetzes 310.
—, optische Sensibilisierung durch 273.
— und Clayden-Effekt 610 u f.
— — Desensibilisatoren 239, 240, 268, 682.
— — Lichtwirkung 310.
— — orthochromatische Platten 564.
— — Photobromid 209.
— — spektrale Absorption des Bromjodsilbers 564.
Röntgenstrahlenbild 318, 319.
Röntgenstrahlenbilder, action continuatrice bei 319.
—, Entwicklung mit Ammoniak212, 270, 272, 273.
—, Entwicklung durch Licht 101, 283, 239.
—, physikalische Entwicklung primär fixierter 163.
—, Schwärzungskurve für 245.
—, Wegätzen mit Chromsäure 240.
—, umkehrende Wirkung langwelliger Strahlen 321.
Röntgenstrahlenwirkung auf die Platte 238, 245, 273.
Rose bengale 579.
Rosindulin 181.
Rote Strahlen, antagonistische (oxydierende, regressive) Wirkung 195, 196.
Rotempfindlichkeit der Jodsilberausbleichschichten 699 u. f.
Rotempfindlichkeit ungefärbter Platten 289, 290.
Rotfilter für Dunkelkammerbeleuchtung 715.
Rotlicht, Bildzerstörung durch 717.
Rotsensibilisatoren, Infektion eines Laboratoriums mit 726.
Rotsensibilisierung durch Alkalien 228, 249, 251, 290.
— durch Bisulfit 252.
Rückgang der Empfindlichkeit durch Chromsäure 9—11, 35.
Rückseitige und vorderseitige Belichtung 397.
Rühren beim Emulgieren 57, 61, 62.

S.

Sabatiersche Umkehrung 623, 629.
Safranin 688, 692.
Safraninfarbstoffe im Entwickler, Schleierbildung bei lichthoffreien Platten 450.
Safraninverfahren 223, 678, 682.
Salpetersäure, Verhalten des latenten Bildes gegen 133, 135, 136, 139, 141, 148.
— — — — primär fixierten Bildes gegen 148.
— — — — solarisierten Bildes gegen 141.
Salzsäure, Zerstörung der Photohaloide 352.
Saures Fixierbad 458.
Säure, Entwicklungsbeschleunigung durch 382.
Säuregrün 181.
Säuren, Beschleunigung der Silberreduktion durch 380, 381.
— im Tonungsprozeß 455.
—, Verhinderung der Reifung durch 62.
—, Verschleierung durch verdünnte 226.
Säureviolett 26.
Säurezyanin und Thallonitrat 734.
Schälkollodium 506.
Scherender Druck 274, 337, 612.
— — auf Quecksilberjodidschichten 79.
Scheinergrade 115.
Schicht, Abreiben s. Abreiben des Jodsilberbildes.
—, photographische Eigenschaften 103 bis 125.
Schichtdicke der Platten 111, 119, 121, 397.
— und Feuchtigkeitsgehalt 120.
— — Gradation 111—118.
Schichten, Glanz photographischer 103.
—, Korn photographischer 103 u. f.
Schichtoberflächenentwicklung beim Jodsilber 398, 400, 513.
Schichtoberflächen- und Tiefenentwicklung 391, 393, 394, 522.
Schicht-Tiefenentwicklung 392—394, 408 bis 410, 523.
— und Filterfarbstoffe 401.
Schichtverziehungen an Platten 470.
Schirmwirkung der Nitrite 63.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Schleier, chemischer 330.
—, dichroitischer 358, 429.
—, latenter 246, 330.
—, — sekundärer 336.
— als Vorstufe der Keimzerstörung 340, 351.
— auf Mangandioxydunterguß 450.
— bei chemischer Entwicklung der Bromsilberkollodiumplatten 505.
— bei Chlorbromsilber 31.
— durch Arsenit 338, 346.
— — Eintrocknen mit Neutralsalzen 337.
— — Entwickler bei Luftzutritt 337.
— — Farbstoffe 337, 344.
— — Hypophosphit 338.
— — Jodid 547.
— — Metalldämpfe 348.
— — Ozon 337.
— — Phosphorwasserstoff 336.
— — saure Agenzien 226.
— — Säuren 337, 339.
— — Schwefelwasserstoff 336.
— — Thiokarbamide 336.
— — Thiosulfat beim Eisenentwickler 336.
— — Wasserstoffsuperoxyd 333, 337, 338, 343.
— — Zinnchlorür 338, 347.
— in Kollodiumschichten 495, 497, 505, 507.
—, Strahlungserscheinungen bei der 337.
— und Entwicklungsbeschleunigung 547.
— — Korngröße 19, 23, 30.
Schleierkeimanätzung 341, 521, 598.
Schleierkeimbloßlegung 549.
Schleierkörner 290.
Schleierverhinderung und Desensibilisatoren 338, 339, 380, 417.
Schleierwiderstandsfähigkeit des Chlorbromsilbers 30.
— zerstörung mit Amidol 333.
— — Bichromat, Chromsäure usw. 332
— — Metol 333.
— — p-Phenylendiamin 333 bis 351.
Schnelldruckpapier 402.
Schnelligkeit nach Hurter & Driffield 768, 769.
Schnellphotographie 356.
Schußkanäle bei der Entwicklung 383, 385
Schutzwirkung der Kolloide 22, 24, 28, 374, 509, 510.
— weniger brechbaren Strahlen 327.
Schutzfarbstoffe 24, 25, 345, 377, 726.
— bei der Desensibilisierung 726.
Schwarze Blitze 608—610.
— Töne, Diapositivplatten für 42.
Schwarzschildsche Konstante und Röntgenstrahlen 310.
Schwarzschildscher Exponent 117.
Schwärzung 124.
—, direkte 250.
—, — des Chlorsilbers 164.
—, — und Solarisation 143, 587 u. f.
Schwärzungskurve 48, 88, 113, 116, 245, 390.
— des peptisierten Bromsilbers 88.
— für Licht- bzw. Röntgenstrahlen 245.
— Veränderung durch Mischung verschiedener Emulsionen 107, 113.
— von Bromsilberkollodium 138, 140, 147.
Schwebeverfahren 310.
Schwefel, Bildung von amorphem 81.
Schwefelabspaltung im Eiweiß 109.
Schwefelsäure, Ausflocken mit 197.
Schwefelsilber 291.
— aus der Emulsionsgelatine 65.
—, Bildung beim Emulsionsprozeß 65.
— in der Negativsubstanz 360.
— -Keime als Sensibilisatoren 10, 29, 481.
— -Keimtheorie 154.
—, Löslichkeit 493.
Schwefelwasserstoff, Verschleierung durch 336.
Schwellenwert 115, 116, 118, 310.
— der Auskopierschichten 42.
—, Fehlen bei Röntgenstrahlen 310.
Schwerlöslichkeit der Beizkörper 544.
Schwermetallsalze, Einfluß auf die Stabilität der Silberhaloide 90.
Schwitzen der Negative 460.
Sedimentationsanalyse 12, 60, 746, 769, 770.
Sedimentationsverfahren 12, 60, 746.
Sekundäre chemische Reaktionen bei der Lichtwirkung 294, 295.
Sekundärer latenter Schleier 336.
Sekundärteilchen 49.
Selenverbindungen 479.
Senföl 486.
Sensibilisatoren, chemische 40, 421, 422, 517, 518, 521, 586.
— in der Gelatine 483.
—, optische 9, 217, 252, 273, 675.
— und Elektronenlehre 691.
Sensibilisierung 224, 678, 680, 696, 699.
— der Badetrockenplatten 504.

Sensibilisierung der Jodsilberausbleichschichten 699.
— — Thalliumjodürgelatine 698.
— des Jodsilbers 696, 699.
— durch Bisulfit 252.
—, Hydrierungstheorie und Desensibilisierung 726.
—, spektrale, durch Silberionen 667.
Sensibilität, photochemische 250.
Sensitometrie 115, 118, 768.
—, Lichtquellen 117.
Sheppards Orientierungstheorie 481, 483.
— Theorie des Entwicklungsvorganges 378.
— -Trivellis Entwicklungstheorie 265 bis 270.
Siedeemulsion 8.
Silber, A- und B-Form 355, 356.
—, Adsorptionsvermögen 360.
—, Anfärbbarkeit 539 u. f.
—, Auskristallisation 28.
—, baumförmiges 354.
—, Bestimmung in photographischen Schichten 125.
—, Druckwirkung auf 513.
—, farbiges 357, 358.
— als Farbstoff 365.
—, graues 354.
—, gepulvertes 166.
— in der Photographie 353.
— in Chlorsilber, feste Lösung 206.
—, Ionenadsorption 643.
—, kolloides 169, 356, 357, 500.
—, —, Anfärbung d. Silberhaloide m. 178.
—, —, Farben 357.
—, —, Oxydation durch Terpentinöl 197.
—, — als panchromatischer Sensibilisator 218.
—, — — Resonator 701.
—, Lichtempfindlichkeit 491, 492.
—, metallisches, Verbindung mit Halogensilber 166.
—, Negativstruktur 363.
—, optische Sensibilisierung durch 286.
— als panchromatischer Sensibilisator 217, 218, 321.
—, Peptisation des Negativsilbers 229, 361.
—, Röntgenspektrographie 760 u. f.
—, schwarzes 353, 355, 360.
—, Teilchengröße bei der Belichtung 281.
—, — — — — und Farbe 355, 358, 359, 363.
Silber, Wasserlöslichkeit 493.
—, weißes 354.
Silberalbuminat 463, 464.
Silberbestimmung in photographischen Schichten 125.
Silberchlorid, hypothetisches 101.
—, kristallisiertes, Eiweißabsorption 26, 27.
—, — Farbstoffabsorption 26, 27.
Silberchlorür, Fixierung durch Bleichlorid und Dextrin 101.
—, violettes 184, 187.
Silberchromat 427.
Silberfarben 353 u. f.
— im Bromsilber 360.
Silberfluorür 168.
Silberformen 353 u. f.
—, passiver Zustand 211, 213.
Silbergefärbte Fasern und Photohaloide 367.
Silbergranulationen beim Farbrasterverfahren 628.
Silberhaloide, Laue-Diagramme 642.
—, physikalischer Zustand 178.
—, direkte Färbung durch Licht 320, 359.
—, Geschmack der 493.
—, kolloide 2.
—, Komplexsalze der 50, 68.
—, Mischkristalle 49, 55, 554, 555, 763.
—, Modifikationen nach Stas 4, 91.
—, Molekülkomplexverkleinerung 87 bis 102.
—, Peptisierung 60, 87—89, 94.
—, physikalische Veränderung durch Licht 231 u. f.
—, Pulverspektra 308.
—, Verschiedenheit der Gitterstruktur 534.
Silberhaloidgele, Beobachtungen an 100 bis 102.
—, Bleisalze als Zusatz zu 101.
—, Peptisation der — 101, 178.
Silberhaloidkörner, Struktur 92.
Silberhydroxydkörper 250, 251.
Silberhydrür 353.
Silberionenkonzentration, Verringerung bei der Entwicklung durch Bromionen 379, 396.
Silberjodid und Quecksilberjodid 560.
— -karbonat 177.
Silberkeimtheorie 131, 212, 219.
Silberkeimwirkung 429, 430.
Silberkorn 123.

Silberkörper 646, 666, 669.
Silberkristalle bei der Entwicklung nach dem Fixieren 161.
Silberlösungen, Hydrolyse der 492.
Silbernitrat, Lichtempfindlichkeit 491.
Silbernitrat-Überschuß, Einfluß auf die Lichtempfindlichkeit 2.
— und Jodkalium-, Adsorption durch Jodsilber 91.
—, Verschleierung durch 341.
—, Wirkung auf Eiweiß 463.
Silberoxalat 177.
—, Zersetzung 292.
Silberoxyd 460, 463.
Silberoxyd-Ammoniak 61, 90, 91, 165, 178, 464.
Silberoxyd-Gel 460.
— -Sol 460.
Silberoxydul 170, 177.
Silberperbromid 160, 618.
Silberphosphat 177.
Silberreduktion durch Hypophosphit 176, 345 u. f.
—, Beschleunigung durch Säuren 381.
Silbersalze, bakterizide Wirkung auf Gelatine 493.
— und Gelatine 450, 493.
Silberschleier 358.
Silbersole, Abhängigkeit der Farben der, von der Gelatine 357.
Silberspiegel, Räuchern mit Bromdampf 83.
—, — — Joddampf 82, 233.
— Zerstäubung jodierter 82, 233.
Silbersubbromid 133, 160.
— -theorie 134.
Silbersubchlorid 132, 133, 165, 169.
Silbersubhaloid 130, 160.
Silbersubjodid in der Daguerreotypie 130.
Silbersuboxyde 353.
Silbersulfat bei der Emulsionsbereitung 54.
Silbersulfid und Gelatine 336, 464.
Silbersulfidgelatine 336.
Silbersulfidkeime 10, 29, 109, 481, 483.
Silbersulfit 160.
Silbertartrat 177.
Silberteilchen, polychrome 197.
Silbertrijodid 616.
Silberverbindungen, schwerlösliche 494.
Silberzitrat-Kollodiumemulsion 489.
Silberzitratreifung 69.
Silberzusatz zur Bromsilberemulsion 291.
Silikatvegetationen 97.
Solarisation 48, 52, 137, 141—144, 150, 158, 216, 246, 585 u. f., 630.
— auf Bromsilberkollodium 137, 141, 521.
— — Chlorsilber 606.
— — Daguerreotypplatten 605.
— — Kollodiumtrockenplatten 48, 521.
— — peptisiertem Bromsilber 88, 604.
—, Aufhebung durch Bromabsorptionsmittel 521, 586.
—, — — Bromsilberlösungsmittel 600, 601.
—, — — Chromsäure usw. 596.
—, — — Jodide 531.
—, — — Keimbloßlegung 396, 521, 531, 599, 600.
—, Gerbungstheorie 610, 630.
—, Grenze verschiedener Plattensorten 594.
im Rot 196 u. f., 594.
— im roten Lichte 607, 709.
—, im Zusammenhange mit Korngröße und Kornstruktur 593, 602.
—, Koagulationstheorie von Arens 246, 587, 595.
— nach primärem Fixieren 150, 601.
—, neutraler Zustand 605.
—, Nitrit gegen 587 u. f.,
—, Oxydationstheorie 196, 203, 204.
—, Periodizität 606.
—, Regressionstheorie 321, 589, 595, 596.
—, Rückgang der gequollenen Platten 46.
—, Schwärzungskurve 591.
—, Theorie von Abney u. a. 586 u. f.
—, Topographie des solarisierten Bildes 396.
—, Umkehrung der 597, 605.
— und Abklingen der Lichtwirkung 616.
— — Desensibilisierung 719.
— — direkte Schwärzung 143, 587 u. f.
— — Herscheleffekt, Gleichgewichtszustand 197.
— — Plattenmaterial 591.
— — Reflexionslichthof 595.
—, Veränderung der Kurve durch Mischung verschiedener Emulsionen 591.
—, zweite Umkehrung 605.
Solarisationsbild, Entstehung 158.
Solarisierte Schichten, normale Entwicklung derselben 506.
Spannungen der Gele, innere 470.

Spektrale Empfindlichkeit des Bromsilbers 244, 666.
— — — Chlorsilber, Beeinflussung 666.
— — — —, Sensibilisierung durch Silberionen 667.
Spektraler Nachweis der Unabhängigkeit der Bildsubstanz des latenten Lichtbildes von der Wellenlänge des Lichtes 154, 155.
Sphärokristalle 94.
Spiegel auf Kollodiumplatten 513.
Spiegelbereitung 508.
Spitzlichter 112, 113.
Standentwicklung 415.
Statistische Methoden 13.
— Bedeutung der Kornempfindlichkeit 298.
Steigerung der Empfindlichkeit durch Ammoniak 1.
— — — — Sieden 8.
Sterine 476.
Sterole 475.
Sterry-Effekt 36.
Stickstoffwasserstoffsäure 616.
Störung des Kristallgitters 50, 54.
Strahlen, langwellige, umkehrende Wirkung der 253, 513.
Strahlungsempfindlichkeit, absolute 249.
Strahlungserscheinungen bei der Schleierbildung 337.
— der Terpene 337.
— des Wasserstoffsuperoxyds 337.
Strontiumbromid bei der Reifung 55.
Struktur ammoniakgeräucherter Bromsilberplatten 5.
— der Bromsilberplatten 119 u. f.
— — Elektronenhülle 638.
— — Gesamtschicht 105, 120.
— — Negative 363, 364, 365, 390.
— — Silberhaloidkörner 92.
— des Bromsilbergelatinepapiers 122.
— — Negativsilbers, innere 120, 363.
Strukturänderung von Kollodiumtrockenplatten 319.
Strukturbildung auf Negativen 410.
— — Röntgenogrammen 415, 416.
— in Gallerten 418.
Strukturen, geschichtete 413.
Strukturtheorie des latenten Bildes 131.
Strukturveränderung des Halogensilbers 230, 231, 240.
— durch Belichtung in der Daguerreotypie 230.
— und Keimbloßlegung 545.
Strukturveränderung von Halogensilber-Kollodiumschichten durch Eintrocknen 313, 503, 505 520.
Subhaloidtheorie 130, 133, 157, 159, 164, 214, 215.
Sulfide als Gerbungsmittel 464.
Sulfitgehalt des Entwicklers 415.
System, polydisperses 299.
Systeme, heterogene 492.

T.

Tabelle der Farben in der Photochromie von Herschel 193.
Tageslicht, Ausbleichen des Anlaufbildes im 216.
Tannin, Adsorption 511.
— als Gerbungsmittel 437.
— als Sensibilisator 519.
— Trockenplatten 421.
Teilchengröße des Silbers bei der Belichtung 281.
— und Farbe des Silbers 355, 358, 359, 363.
Teilchenverkleinerung durch rotes Licht 194, 197.
Tellurverbindungen 479.
Terpene, Strahlungserscheinungen der 337.
Terpentinöl, Oxydation von kolloidem Silber durch 197.
—, Verschleierung durch 333, 337.
Tetraäthylsafranin 707.
Tetramethylsafranin 707.
Tetranitrozellulsoe 124.
Tetramethyl-p-Phenylendiamin 352.
Thalliumjodür-Gelatine 583, 698.
— —, Sensibilisierung und Desensibilisierung der — 698.
— —, Wassereffekt bei 583.
Thalloionen 671.
Thallonitrat und Desensibilisierung 733.
— — Säurezyanin 734.
— — Wollechtblau 734.
Thebain 485.
Theorie der Solarisation von Abney u. a. 586 u. f.
— des Entwicklungsvorganges von Ostwald-Schaum 212, 368.
— — — — Sheppard 378.
— — latenten Bildes 211.
— von Rutherford und Bohr 294.
Thioindoxyl 159.
Thiazolgelb bei der Reifung 22.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Thiokarbamid, Schleierbildung durch 336.
Thiokarbamide in der Gelatine 9, 479, 480, 485.
Thiokarbimide 478, 483.
Thiosemikarbazid 478.
Thiosulfat als Desensibilisator 725.
— — Sensibilisator 481.
—, Fixieren mit 145—150.
—, gerbende Wirkung 458.
— im Eisenentwickler 336, 452.
—, Keimbloßlegung durch 222, 537.
— und Halogensilber 451.
— — latentes Bild 135, 145, 148.
— — Persulfatabschwächer 361.
Tiefenentwicklung farbenempfindlicher Platten 401, 405.
Tiefenentwicklung s. a. Schichttiefenentwicklung.
Titrationsmethode für Silber- und Halogenionen, neue 646.
Tolusafranin 118, 682, 697.
Toluylendiamin 352.
Tonerde, Verbindung mit Gelatine 443, 444.
—, kolloide, Fällungsmittel für 446.
Tonerdehydrosol 446.
Tonung der Entwicklungspapiere 438.
— mit Metallsalzen 438, 455—465.
Tonungsprozeß, Säuren im 455.
Topographie des Jodsilbers 499.
— — latenten Bildes 278.
— — Silbers in Kollodiumplatten 512, 513.
— — solarisierten Bildes 396.
Topographische Verhältnisse bei der Entwicklung 391.
Transzendentale Photographie 411.
Traubesche Zellen 96.
Trefferwahrscheinlichkeit 245, 303.
Triamidobenzol 409, 410.
Triamidophenol, Schichttiefenentwicklung mit — 393, 409.
Triamidotoluol 409.
Tribolumineszenz 337.
Trijodwasserstoffsäure 616, 617.
Trinitrophenol 64.
Tripaflavin 728.
Triphenylphosphat 124.
Trivelli-Sheppards Theorie der Entwicklung 265—270.
Trockenplatte, Auflösungsvermögen 108.
Trockenplatten, Ammoniakräucherung von 4, 26.
Trockenplatten mittels Kollodium 420, 496, 504, 513 u. f.
Trockenplattenerzeugung 112—115.
Trockenplattenindustrie, ihre Zukunft nach N e r n s t 487.
— — — — nach S h e p p a r d 488.
Trockenränder 390.
Trocknen der Negative mit Alkohol 467.
— — — — Methylalkohol 467.
— — — — basischem Chromalaun 466.
— — — — Pottaschelösung 459.
— — —, Einfluß des, auf die Entwicklung von Bromsilberkollodium 506.
Trübung bei der Reifung 37.
— von Silberzitrat auf Gelatine 489.
Trübungsbild auf Jodsilberspiegel 82, 84, 241, 258.
Trübungsfaktor 471.

U.

Überexponierte Aufnahmen, Entwicklung derselben 396.
Überexposition und Halogenabsorptionsmittel 614.
Übersättigungstheorie der Entwicklung 212, 368.
Übertragung des latenten Bildes 177.
Ultrafiltration 498.
Ultramikronen 281.
Ultramikroskop, Kardioid- 81, 197.
Ultraviolettes Licht, Goldsalzlösungen im 281.
Umkehrbarkeit der Entwicklerreaktion 378.
Umkehrende Wirkung der langwelligen Strahlen 321.
Umkehrung 28.
—, A l b e r t sche 218, 349, 629.
— auf mit Bichromat imprägnierten Schichten 630.
— bei den Farbrasterverfahren 621, 626.
— bei Jodsilber 204, 513.
— der Solarisation 597, 605.
— des entwickelten Bildes 621.
—, halogenabsorbierende Agenzien gegen die 586.
— mit Ammoniak 253.
—, Sabatiersche 623, 629.
— zweite 605, 606.
—, — auf Photobromid 200, 203, 595.
Umkehrungserscheinungen 585.
— bei Kollodiumplatten 253, 513.

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

Umkristallisation des Bariumsulfates 70.
— des Bromsilbers bei der Reifung 70.
— des Jodsilbers 68.
— — — durch Jod 242.
Umwandlung des gelben Quecksilberjodids in rotes 71, 72, 73.
— — Phosphors 81.
Unabhängigkeit der Substanz des latenten Bildes von der Wellenlänge des Lichtes, spektralanalytischer Nachweis 154.
Undurchsichtigkeit, Logarithmus der 124.
Unsauberkeiten bei der physikalischen Entwicklung 429.
Unterguß-Schichten 450.
Unterschied in den verschiedenen Qualitäten der Gelatine 471 u. f.
— — der Entwicklung von Platten verschiedener Korngröße 401.
— qualitativer, zwischen wenig- und hochempfindlichen Emulsionen 34.
— zwischen der mikrophotographischen Methode und der Camera lucida 749.
Unwirksamkeit der Chromsäure auf Bromsilberkollodium 10.
Uransalze als Gerbungsmittel 448, 454.
Urantonung, Ursache der Gelbfärbung der Weißen 467.
Uranverstärkung 455.
—, Essigsäure bei der 455.
Ursache der Gelbfärbung der Weißen bei der Uran- und Eisentonung 467.
— — vielen Plattensorten 114.
Uvachromie 540.

V.

V-Strahlen 411.
Valenzverbindungen der Kristalle 742.
Vanadinchlorid, Gerbwirkung auf Eiweiß Gelatine, Gummi arabikum 465.
Vanadinoxyd als Gerbungsmittel 465.
— in der Lichtpauserei 465.
Vanadinsalze zur Tonung 465.
Vanadinsäure 485.
Variierung der Farbtöne auf Chlorbromsilberpapier 402.
Vegetabilien, Gelatine X in 476.
Vegetationen aus Halogensilber 96—100.
— aus Silikaten 97.
Vektorialer Charakter der Bromsilberzersetzung 315.
Veracolor-Raster 502.
Veränderung der Gelstruktur 100, 102.
Veränderung der Lichtabsorption des Bromsilbers durch Jodide 554.
— — Schwärzungskurve durch Mischen verschiedener Emulsionen 107, 113.
— — Silberhaloide durch das Licht, physikalische 231 u. f.
— — Struktur s. Strukturveränderung.
— des Jodsilbers im Licht, Antagonismus zwischen mechanischer und chemischer 241, 259.
Verfahren, nasses 420, 429.
Verfalldatum der Platten 126, 128, 129.
Vergilben der Albuminbilder 463.
Verhinderung der Reifung durch Säuren 62.
— des Wasserstoffsuperoxyd-Schleiers 338.
Verhornung des Zelloidinpapiers 479, 501.
Verkleinerung des Molekülkomplexes s. Peptisation.
Verlust der Keimeigenschaft des Photochlorids 218.
Verringerung der Empfindlichkeit bei der Reifung 524, 525.
— — Silberionenkonzentration bei der Entwicklung 379, 396.
— des Dispersitätsgrades 95.
Verschiedenheit der Gitterstruktur bei den Silberhaloiden 534.
— — Halogensilberformen 1 u. f.
Verschleierte Emulsion, Wiederherstellung durch Chromsäure 331.
Verschleierte Emulsion, Wiederherstellung durch p-Phenylendiamin 333.
Verschleierung, Abhängigkeit der — von der Korngröße 19, 30, 343.
— als Vorstufe der Keimzerstörung 227.
— durch Arsenit 338, 344, 346.
— — Eintrocknen 505.
— — Farbstoffe 337, 344, 682.
— — Hypophosphit 338, 345.
— — Kupfersalze 337.
— — Metalldämpfe 348.
— — Neutralsalze 337.
— — Ozon 337.
— — Phenosafranin usw. in Gegenwart von Mangan- und Eisensalzen im Neol-Entwickler 345.
— — Phosphorwasserstoff 336.
— — Säuren 226, 337, 339.
— — Schwefelwasserstoff 336.
— — Silbernitrat 341.
— — Terpentinöl 333, 337.
— — Thallonitrat 347.

Verschleierung durch Thiokarbamide 336.
— — Thiosulfat 336.
— — verdünnte Säuren 226.
— — Wasserstoffsuperoxyd 333, 337, 338, 343.
— — Zinnchlorür 338, 344.
—, Verhinderung der — durch Farbstoffe 338.
Verschwinden des entwickelten Jodsilberbildes 620.
Verstärken mit Chinon 413.
— — Graphit 508.
— — Metol-Silber 287, 373, 537.
Verzögerte Entwicklung 144.
Verzögerung der Bromsilberreduktion durch Schutzkolloide 22.
— — Chlorsilberschwärzung unter Nitrit 422.
— — Entwicklung durch Bromkalium 379.
— — — — andere Salze 380.
— — — — Farbstoffe 510.
— — —, mechanische 508, 509.
— — der Reifung durch Farbstoffe 25.
Vidal-Effekt 217, 397.
Viktoriablau 687.
Villard-Effekt 322, 704.
Viskose-Films 125.
Vorbad bei Kollodiumtrockenplatten, Alkohol- 496, 514, 517.
Vorbelichtung 287, 291.
Vorder- und rückseitige Belichtung 397.
Vorschleier s. Vorbelichtung.

W.

Wabenstruktur in Kollodiumschichten 413.
— — Mattlackschichten 413.
— in Negativen 410, 412.
Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle 739 u. f.
Wachstumsminima der Kristalle 743.
Wanderung der Salze in verschiedenen Kolloiden 502, 503.
— des Jodes bei der Belichtung des Jodsilbers 205, 232.
Warnerke-Skala 115.
Wasser im Emulsionsprozeß 65.
Wasser-Effekt 48, 583.
Wassergehalt der Emulsionsschicht 120.
Wasserlöslichkeit der Silbersalze 493.
Wasserstoffatom 635, 636.
Wasserstoffsuperoxyd, Katalysatoren bei der Zersetzung von 339.
—, Schleierbildung durch 333, 337, 338, 343.
—, — bei Mangandioxydemulsionen 450.
—, Strahlungserscheinungen 337.
—, Verhinderung des Schleiers durch Desensibilisatoren 338.
Wasserstoffsuperoxyd-Reaktion 521.
Wassertropfen auf Negativen 390.
Watkins Faktorenentwicklung 418.
Weiß auf Autochromplatten 628.
Weißempfindlichkeit, Erhöhung durch Farbstoffe 110, 111.
Weißgerberei 460.
Wellen, stehende 183.
Wellenlänge des Lichtes, Unabhängigkeit der Bildsubstanz des latenten Bildes von der 154, 155.
Wiedergabe feiner Details s. Auflösungsvermögen.
Wolle, Färben mit sauren Farbstoffen 468.
— — — Silber 366, 367.
Wollechtblau 181.
— und Thallonitrat 734.

X.

X-Strahlen siehe Röntgenstrahlen.
Xanthogenat der Zellulose 125.

Z.

Zahl der Bromsilberkörner in photographischen Schichten 120, 123.
Zellen in Gallerten 457.
Zellen, Traubesche 96.
Zellit 124.
Zelloidin 124.
Zelloidinpapier, Bronzetöne 193, 503.
—, Verhornung 497, 501.
Zelloidinschicht, Impermeabilität der trockenen 497.
Zelluloid, Einfluß auf Bromsilbergelatine 129.
Zelluloidfilm 124.
Zellulose-Xanthogenat 125.
Zentren der Belichtung 282, 292, 298, 301, 304, 311, 312, 313.
Zentren der Empfindlichkeit im Bromsilber 481.
Zentrifugierung des Bromsilbers 91.
— des Quecksilberjodides 72.
Zerozustand 606.

Zersetzungen im Bromsilberkristall, polychrome 315.
Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds, Katalysatoren bei der 339.
Zerstäubung des Halogensilbers 82, 211, 284.
— als Folge von chemischen Zersetzungen 235, 240.
— des Jodsilbers im Lichte 80, 82, 232, 233, 234, 258.
Zerstörbarkeit des latenten Bildes durch Jodkalium 529.
Zerstörung der Empfindlichkeit durch Chromsäure 5, 349, 530, 722.
— — Photohaloide durch Salzsäure 352.
— — Reduktionskeime 37.
— —Reifung 910.
— des Kristallgitters durch Jodkalium 544.
— trocknender Negative durch Mikroorganismen 493.
—, von Schleier s. Schleier.
Zerteilungsfarben des Jodsilbers 231, 232, 258.
Zinkbromid bei der Reifung 52, 53.
Zinknitrat 421.
Zinksalze in der Photochromie 191.
Zinksulfidphosphor 649.
Zinnchlorür in der Photochromie 189.
—, Verschleierung durch 338, 347.
Zitrate bei der Gelatinegerbung 442, 444 445.
Zucker in Kollodiumschichten 515.
Zumischen von Silber zur Bromsilber, emulsion 291.
Zurückgehen des latenten Bildes 619, 706.
— — — — auf Jodsilberausbleichschichten 706.
Zweite Umkehrung beim Photobromid 606.
Zyanblau 687.
Zyaninfarbstoffe als Desensibilisatoren 579, 696.
Zyankalium als Fixiermittel 152, 451.
—, Keimbloßlegung mit 537.
— Sulfitmischung 152.

SLUB Wir führen Wissen. gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

NAMEN-REGISTER.

A.

Abbé 119.
Abegg, R. 9, 68, 131. 189, 209, 212, 213, 219, 243, 291, 379, 381, 396, 397, 584.
Abney, W. de W. 30, 46, 51, 195, 196, 197, 204, 289, 290, 321, 422, 433, 510, 573, 586, 587, 619, 714.
Abribat, M. 690.
Aeuer 553.
Agfa 22, 119, 125, 249, 594, 679.
Albert, E. 136, 218, 220, 285, 349, 423, 501, 505, 506, 510, 607, 623, 624, 629, 723.
Albrecht, J. 268.
Alefeld 469.
Alexander 470.
Alister, D. Mc. 757.
Altenburger 245.
Aminoff 761, 763.
Andersson, H. 299 305.
Andrade, G. 675.
Andresen, M. 42, 210, 414, 426, 428, 433, 565, 585, 586, 595, 620.
Angerer, E. von 726.
Apollo 119.
Arago 131.
Arens, H. 246, 587, 588, 589, 590, 594, 595, 598, 605, 606, 607, 613, 614, 710 bis 712, 714.
Arrhenius 209.
Avogadro 293.
Axmann, H. 470.
Aston, W. F. 637, 675.

B.

Bachmann, W. 363, 364.
Bäckström, H. 678.
Balagny G., 392, 393, 394, 522.
Baldsiefen, W. D. 59, 60, 61.
Bancroft, W. D. 50, 197, 213, 225, 230, 278, 279, 346, 512, 588, 709.
Banks, E. 735, 736.
Barus 206.
Baur, E. 131, 133, 166, 186, 204, 206, 207, 285, 291.
Bayard 145, 204.
Bayer 122.
Bechhold, H. 418, 457, 494, 495, 499, 500, 512.
Beck, H. 564, 765.
Beckerath, K. von 676, 737.
Becquerel, Edm. 2, 40, 183, 184, 185, 186, 192, 195, 196, 197, 209, 231, 238, 239, 285, 286, 287, 289, 315 bis 319, 321, 326, 327, 712, 713.
Beechey 508.
Beer, P. 676.
Bellach, V. 9, 92, 281, 382, 383, 384, 425, 434, 525, 735.
Bemmelen, J. van 91, 171, 281, 393, 453, 502, 503.
Bennet 30.
Benrath 584.
Biltz, W. 36, 81, 169, 365, 366, 439, 448, 499, 500.
Biny 621.
Blaas 337, 338.
Blau 245.
Bloch, O. 8, 20.
Blunck, R. 310, 311.
Bodländer 381.
Bogisch 414, 452.
Bogue, R. H. 470.
Bohr, N. 215, 294, 635, 638, 640, 647, 648, 661, 675.
Born, M. 676, 677.
Böhrer 437.
Bolas, T. 630, 631.
Bouwers 245.
Bothe 245.
Böttger, R. 97.
Bragg, W. H. 642.
Bragg, W. L. 641.
Bredig, G. 28, 211, 234 235, 237, 291.
Brieger, E. 453.
Brit. Photogr. Res. Assoc. 311.
Brogniart 275.
Brooks 621.
Brooksbank 44.
Brown 739, 759.
Buchner 456.
Büchner, E. W. 411, 630.
Bullock 252, 545.
Bunel 459.
Bütschli, O 94, 413, 459, 467, 499, 501.
Bunsen, R. 170, 310, 391.

C.

Caldwell 614.
Campbell, N. P. 760.
Capstaff 252.
Caroll 621.
Caroll, B. H. 708, 709, 710, 715, 719, 720.
Chapman, Jones 48, 135, 200, 311, 317, 527, 547, 622, 624.

Choiselat 130.
Christensen 541.
Clark, W. 10, 250, 311, 339, 341, 346, 348, 700.
Claudet 195, 231, 321, 621, 712, 714.
Claus 454.
Clayden, A W. 607 bis 611, 613, 614.
Clerc 455, 465.
Cobenzl 31.
Cohen 3.
Coutt, I. R. H. 771.
Cox 189.
Crabtree, J. I. 338, 541, 683 bis 686.
Cramer s. Lüppo-Cramer.
Crum 446.
Curie 743.
Curtius 616.
Czermack 337, 338.

D.

Daguerre 130, 225, 230, 232, 420, 618.
Darget 411.
Davanne 134, 145.
Davey, W. P. 760, 761.
Davidson, L. F. 383.
Dawidowsky, F. 470.
Debenham 46.
Debye 93, 307, 308.
Defregger, R. 289, 290.
Demichel, E. 108.
Dieffenbacher, K. 677.
Dombrowsky, C. 336, 338, 412.
Donné 230, 233.
Draper 38, 196, 211, 712, 714.
Driffield 115, 131, 203, 211, 292, 297, 396, 405, 406, 735
Drinkwater 378.
Duclaux 498.
Dumas 621.
Dundon, M. L. 338.

E.

Eastman Kodak Co. 265, 471.
Eberhard, G. 415.
Eder, J. M. 2, 3, 4, 5, 6, 9, 17, 33, 38, 39, 40, 42, 43, 46, 50, 51, 53, 58, 59, 60, 66, 67, 72, 81, 82, 89, 91, 96, 109, 116, 120, 130, 131, 133, 134, 135, 136, 137, 139, 140, 141, 145, 146, 147, 148, 149, 150, 152, 153, 154, 155, 157, 164, 166, 183, 186, 189, 192, 193, 195, 196, 197, 208, 211, 212, 214, 215, 219, 230, 246, 253, 259, 285, 288, 289, 291, 316, 325, 331, 332, 338, 350, 360, 368, 372, 376, 381, 390, 402, 405, 407, 411, 420, 425, 426, 433, 434, 438, 445, 455, 456, 467, 484, 492, 496, 497, 498, 504, 507, 508, 509, 512, 513, 516, 523, 540, 541, 546, 553, 554, 565, 572, 584, 585, 591, 593, 595, 596, 597, 601, 606, 608, 609, 617, 621, 624, 630, 631, 688, 665, 704, 735.
Egg, C. 746.
Eggert, J. 41, 125, 215, 243, 244, 246, 248, 249, 369, 487, 635, 663, 667, 674, 676, 677, 682.
Ehlers, W. 278.
Ehrenhaft 309.
Eichengrün 403.
Einstein, A. 41, 247, 248, 293, 294, 295, 481, 487, 647, 648.
Eitel, W. 170, 243.
Elliott, F. A. 452, 472.
Endell, K. 84.
Endemann 465.
Englisch, E. 134, 144, 153, 211, 237, 252, 253, 259, 606, 630.
Enjolras, L. 509.
Ertee 119.
Estrup 771.
Ewald, P. P. 676.
Eydmann 291, 292.
Eykman, P, H. 610.

F.

Fajans, K. 35, 41, 215, 228, 243, 249, 250, 290, 486, 554, 633 u. f., 677, 733.
Faraday, M. 233, 234, 487.
Farmer 366.
Farnau, E. H. 677.
Fawcett Douglas 399.
Federlin 275.
Feick, R. 175.
Ferguson 455.
Ficker 494.
Field, F. 101.
Fischer, H. W. 453.
Fischer, N. W. 211.
Fischmann 61.
Fisher 771.
Fizeau 620.
Formstecher, F. 39, 369.
Forster, A. 628, 629.
Fothergill 512.
Francke, H. 626.
Frankenburger, W. 35, 41, 205, 228, 243, 249, 250, 251, 252, 290, 486, 554, 664, 666, 667, 668, 670, 671, 672, 676, 677, 691.
Frankland 447.
Fraunhofer 196.
Fresenius, R. 17, 555.
Freundlich, H. 362, 390, 393, 444, 511, 519.
Friedländer, J. H. 379.
Friedrich, W. 245, 310.
Fuchs, E. 338, 339, 342, 414, 417.

G.

Gaedicke, J. 2, 3, 46, 449, 452, 460, 497, 499, 564, 619.
Galecki, A. von 500.
Gargam de Moncetz 322.
Gaudin 195, 286, 315, 317.
Gauss 756, 757.
Gay Lussac 101.
Gebhardt, K. 183.
Gerlach, W. 675, 676.
Glauber 97.
Glew, F. H. 609, 611.
Glocker 245, 310.
Goethe, J. W. 19, 59, 226.
Goldberg, E. 48, 108, 109, 471, 591, 703, 706, 717.
Goldstein 197.

Graetz, L. 675.
Graham-Otto 189, 447. 454.
Graham, Th. 96, 441, 446.
Gray, Le 420.
Grebe 38.
Green, H. 748.
Griffin 747.
Grimm, H. G. 660, 676, 677.
Groß, P. 677.
Grotthus 293, 729.
Gudden, B. 654, 660, 663, 675, 676, 677.
Günther, L. 101, 131, 133, 166, 167, 186, 209.
Gunning 447.
Guntz, A. 132, 133, 137, 168, 187, 208.
Guthrie 211.

H.

Haas, A. 675.
Haber, F. 643, 676.
Hahn 771.
Hallwachs 648, 676.
Hanfstängl 429.
Hanneke, P. 445.
Hansma, J. J. 333.
Hardwich 2, 131, 132, 133, 498.
Harris, G. F. 445.
Hartung 244.
Haschek 145.
Hassel, O. 676, 733.
Hauberrisser 452.
Hauff 679, 715.
Hebberling 584.
Hegel 64.
Heisenberg, W. 677.
Heller 361.
Hellwig, K. 68, 504.
Henderson, A. L. 61.
Henry, P. E. 485.
Herschel, J. 2, 184, 185, 186, 192, 193, 195, 196, 204, 209, 282, 321, 431, 573, 607, 613, 709 bis 714. [677.
Herzfeld, K. F. 243, 652,
Herzka 119.
Herzog 209, 291.
Hevesy, G. von 482, 675, 766.
Heyer Fr. 101, 168, 205, 206, 211.
Heyer, R. 498, 500.
Hiege, K. 170, 313.
Higson, G. J. 18, 121, 361, 736, 746.
Himly, E. 252, 287.
Hinshelwood, C. N. 292.
Hodgson 311, 383.
Höchster Farbwerke 689.
Hoff van't 293.
Hoffmann, A. W. 447.
Hofmeister 469.
Hollborn 502.
Holst, H. 675.
Homolka, B. 50, 159, 160, 163, 347, 348, 601, 617, 618, 692.
Horovitz 645, 676.
Hrudnik 204, 209.
Hübl, A. von 117, 220, 373, 378, 394, 395, 403, 404, 405, 419, 485, 507, 513, 523, 526, 527, 535, 676, 687, 690, 691, 693, 694, 723, 726, 731, 732, 733.
Hunt, R. 2, 189, 195, 204, 231, 286, 315, 431, 573, 712.
Hurter 115, 131, 203, 211, 292, 297, 396, 405, 406, 735.
Huse, E. 560.
Huse, K. 108.

I.

Idzerda, W. H. 286, 396, 467.

J.

Jacobsohn 471, 476, 483.
Jacobson, E. 411.
Jaffé, G. 427, 428, 429.
Jahr, R. 33.
Janssen 605, 606.
Johnson, J. A. 580.
Joly, J. 650, 677.
Jonas 513.
Joos, G. 677.
Jordis 446.

K.

Kaiserling, C. 104, 105, 364, 382.
Kalähne 275.
Kapteyn 757, 759.
Karsten 469.
Kellner, H. M. 67, 92, 675, 677.
Kelly 675, 771.
Kieser, K. 32, 50, 111, 115, 122, 182, 501, 676. 691, 733.
Kirchhoff 170.
Kissling 42.
Kißling, R. 470.
Knoche, P. 62, 63, 110, 289, 486, 488.
Knorr, C. A. 661, 677.
Knott, C. S. 771.
Koch, P. P. 245, 278, 307, 309, 310, 361.
Kodak-Institut 282, 311, 312.
Kögel, G. 23, 62, 63, 64, 470, 719, 725, 726, 727, 732.
Koethner 553.
König, E. 369, 380, 421, 445, 448, 468, 523, 622, 681, 689, 690, 693, 708, 713, 715.
Kogelmann, F. 145, 601.
Kohlrausch, F. 492.
Kohlschütter, K. 609, 746.
Kohlschütter, V. 61, 291, 292, 354, 355, 508, 513.
Kopp 72, 97, 189, 190.
Koppmann 619.
Kossel, W. 638, 641, 676.
Kramers, H. A. 675.
Krecke 439, 440.
Kreiß, Br. 309.
Krohn, F. W. T. 736.
Kröhnke 311.
Krone 185.
Kropf, F. 71, 73, 77, 78.
Krupko 243.
Küster 764.
Kurz 195.

L.

Labussière, G. 289.
Ladenburg, R. 676.
Lainer, A. 220, 222, 223, 458, 497, 526, 527, 535, 547, 599.
Lambert, R. 771,

Landé, A. 676.
Lang, H. 358.
Langer, E. O. 690.
Langerhanss, E. 607.
Langmuir, J. 661, 677.
Lassaigne 204, 572, 573, 700.
Laue, M. von 642.
Lauschmann, J. 376.
Lea Carey 88, 131, 133, 164, 165, 166, 167, 168, 171, 173, 175, 176, 177, 178, 179, 180, 183, 186, 187, 200, 201, 202, 207, 208, 211, 212, 216, 229, 334, 345, 346, 353, 356, 360, 362, 375, 460, 512, 529, 538, 540, 553, 616, 617, 622.
Lebelle, M. 289.
Le Gray 420.
Lehmann, E. 109, 110, 317, 393, 399, 400, 495, 497, 507, 513.
Lehmann, H. 33, 290.
Lehmann, O. 64, 94, 740.
Leimbach, G. 249.
Lenard 234. 649.
Lerebours 195, 315, 317.
Leubner, A. 426, 428.
Lewis, G. N. 638, 661, 676, 677.
Liebig, J. 72, 429, 508.
Liesegang, H. 376, 402.
Liesegang, R. Ed. 4, 20, 57, 58, 59, 76, 80, 81, 92, 94, 181, 183, 194, 214, 221, 261, 264, 280, 344, 347, 348, 355, 356, 361, 362, 363, 371, 375, 376, 377, 382, 394, 395, 405, 414, 417, 418, 425, 427, 434, 440, 448, 466, 496, 497, 499, 501, 502, 503, 509, 510, 531, 533, 571, 682.
Lillie 498.
Limmer, Fr. 183.
Lippmann 2, 7, 96, 387, 399, 422, 423, 424.
Lobry de Bruyn 3.
Loeb, J. 439.
Lomberg 119.
Lorenz, R. 170, 171, 212, 213, 243, 313, 468.
Lottermoser, A. 2, 81, 87, 90, 91, 101, 177, 207, 439, 441, 445, 446, 457, 460, 461, 553, 645, 676.
Loveland, R. 19, 481, 663, 6.
Loveland, R. 481, 663, 677, 756, 757.
Luggin 197, 203, 204, 207, 586.
Lumière 3, 64, 160, 161, 249, 351, 360, 369, 370, 413, 438, 443, 444, 446, 449, 452, 459, 465, 466, 483, 678, 687, 690, 723, 724.
Lüppo-Cramer 3, 9, 10, 11, 12, 14, 18, 21, 24, 28, 29, 33, 36, 39, 40, 42, 44, 46, 50, 51, 62, 63, 64, 66, 67, 68, 69, 74, 75, 76, 80, 82, 85, 86, 95, 100, 105, 106, 110, 111, 126, 130, 131, 134, 137, 141, 143, 144, 145, 148, 152, 153, 154, 160, 161, 162, 163, 164, 173, 180, 181, 190, 191, 194, 196, 199, 201, 208, 209, 212, 216, 217, 220, 221, 227, 229, 232, 236, 239, 240, 242, 243, 251, 252, 253, 259, 260, 264, 265, 267, 268, 269, 273, 278, 279, 283, 284, 286, 287, 290, 291, 308, 316, 317, 318, 319, 329, 330, 335 bis 345, 347, 348, 349, 350, 352, 356, 357, 359, 360, 361, 362, 363, 369, 370, 374, 375, 377, 378, 379, 380, 382, 390, 393, 394, 397, 401, 403, 410, 413, 415, 417, 418, 419, 421, 424, 425, 426, 428, 430, 432, 433, 434, 435, 437, 449, 450, 459, 461, 462, 467, 469, 470, 490, 491, 495, 501, 504, 509, 511, 513, 516, 517, 520, 521, 526, 529, 530, 531, 533, 535, 538, 542, 548, 551, 554, 556, 559, 561, 565, 572, 573, 574, 575, 576, 577, 579, 580, 581, 582, 583, 586, 587, 590, 596, 598, 601, 602, 605, 606, 607, 612 613, 615, 618, 627, 629, 630, 676, 678, 681, 687, 688, 690, 691, 693, 694, 696, 698, 702, 704, 705, 708, 709, 710, 711, 714, 719, 720, 722, 726, 730, 732, 733, 734, 735, 767.
Luther, R. 131, 205, 212. 238, 378, 426, 431, 630.
Luyss 411.
Lyte 496.

M.

Macdonald, J. Y. 292.
Maddox, R. L. 421.
Malfitano, G. 498, 499.
Mankenberg. E. 485.
Manly 438, 466.
Marc, R. 22, 510.
Marx, E. 676.
Marx, Th. 358.
Mauz, E. 240, 682.
Maxwell 758.
Maynard, J. P. 506.
Mebes 626.
Mecklenburg, W. 34, 520, 747.
Mees, C. E. K. 31, 34, 93, 108, 114, 121, 243, 313, 379, 407, 427, 428, 432, 433, 510, 586, 650, 677, 736, 746.
Meidinger, W. 125, 246, 249, 372, 596.
Meisenheimer, J. 658.
Meisling, A. 469.
Mente, O. 401, 459.
Merck 465.
Meulendyke, C. E. 560.
Meyer, G. 222, 230, 534, 535.
Meyer, H. 438.
Meyer, J. 73.
Michaelis, L. 373.
Miethe, A. 66.
Milbauer, J. 376.
Millikan 309, 675.

Millochau 607, 709, 710.
Monckhoven, v. 498.
Moser 235, 236, 275, 287, 469, 605.
Mukherjee, J. N. 676.
Müller, A. 22, 457, 519.

N.

Nägeli 494.
Namias, R. 444, 445, 455, 456, 462, 465, 466, 541, 621, 622.
Nernst, W. 198, 245, 487. 677.
Nessler, 42, 66.
Neugebauer 289.
Neuhauß R. 145, 183, 411, 606, 725.
Newton 486.
Niepce, N. 291.
Niepce, de St., Victor 101, 166, 186, 193, 196.
Nietz, A. H. 379.
Nieuwenburg, C. J. van 22, 28, 432, 510.
Niggli, P. 741, 743, 745.
Nipher, F. 607.
Noddack, W. 41, 215, 243, 244, 245, 246, 248, 249, 369, 487, 635, 663, 667, 675, 676, 677.
Nordenson, H. 235, 240.
Norris, R. Hill 496, 497, 504.
Nutting, P. G. 108.

O.

Oakley 449.
Obernetter 621.
Oden, S. 771.
Oeholm, L. W. 338.
Ostwald, Wi. 4, 17, 73, 206, 212, 242, 243, 282, 368, 373, 424, 555.
Ostwald, Wo. 4, 206, 259, 362, 363, 439, 771.

P.

Paget Price Co. 615.
Paneth, F. 644, 675, 676, 733.
Pathé-Cinéma 724, 726.
Pauli, W. 458.
Péan de St. Gilles 445, 446.
Pelet-Jolivet, L. 365, 468.
Penrose 528.
Perley, G. A. 63, 64, 346.
Perutz 119, 249.
Peters 381.
Pizzighelli, G. 31, 53, 360, 376, 402, 630, 631.
Planck, M. 293, 647.
Plotnikow 41, 225, 226, 293.
Poggendorff, J. C. 211, 353, 354, 499, 513, 556.
Pohl 660, 663, 675, 676.
Poitevin 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 195, 196, 199, 216, 321, 573, 606.
Portius 291.
Prange 206.
Precht, J. 134, 154, 428, 430, 610, 615, 622.
Price, T. Slater 54, 55, 61, 249, 293, 311, 595, 596.
Pringsheim, P. 676.
Przibram, K. 677.
Punnett, R. F. 473.

Q.

Quincke, G 91, 92, 94, 97, 99, 413, 425, 433, 434, 457.

R.

Ratel 130.
Reiche F. 676.
Reichenbach 411.
Reinders, W. 22, 26, 27, 28, 57, 92, 181, 182, 213, 229, 283 426, 432, 435, 436, 510.
Reißig 553.
Reitstötter, J. 682.
Rekaschow, Th. 118.
Renwick, F. F. 12, 18, 23, 59, 60, 61, 90, 222, 299, 534, 573, 574, 696, 702, 705, 765, 769, 773.
Reynoso 72.
Richard, G. 540.
Richter, F. L. 114, 676.
Ries 469.
Rinne 771.
Ritter 192, 195, 197, 198, 613.
Robins 564.
Roca, R. G. 359.
Roloff 72.
Roscoe 390.
Rose, G. 354.
Rose, H. 101, 170.
Ross, F. E. 105, 108, 415.
Rothe, A. 91, 207, 504, 553.
Russel, C. 421, 621.
Rutherford 294, 336, 635.

S.

Sabatier 607, 623, 624, 625, 629.
Sadikoff 458.
Sanger Shepherd 614.
Schaum, K. 6, 9, 80, 84, 118, 120, 131, 141, 154, 174, 175, 198, 212, 235, 281, 322, 336, 350, 358, 368, 382, 386, 396, 425, 431, 434, 469, 470, 471, 525, 607, 613, 709, 735.
Scheffer, W. 44, 61, 62, 108, 121, 183, 289, 383 bis 388, 399.
Scheffers, H. 246, 249, 594, 596.
Scheele 185.
Schering 437.
Scherrer 93, 307, 308.
Schiff, H. 72, 73.
Schleußner, C. A. 119, 249, 564, 765.
Schmidt, F. W. 616, 617.
Schmidt, G. C. 677.
Schmidt, Hans 402.
Schmidt, H. H. 13, 50, 62, 67, 486, 556, 675, 677, 765.
Schnauß 553.
Schneickert, H. 411.
Schneider 206.
Schoeller, W. 39, 40, 41, 247.
Schömmer, F. 466.
Schoep, A. 499.
Scholl, H. 84, 205, 231, 232, 285, 286, 556.
Schroeder, J. von 437.
Schuller, A. 628, 629.
Schultz-Sellack, C. 76, 82, 84, 211, 231, 232, 233,

241, 242, 258, 259, 285, 287, 295, 499, 517.
Schumann, V. 2, 426, 469, 547, 565.
Schwalbe 101, 183, 209, 316.
Schwarz, H. 498.
Schwarz, R. 244, 278, 665, 677.
Schwarzschild 117, 310.
Sease, V. B. 12, 13, 18, 23, 59, 60, 61, 765, 769.
Sedlaczek 438, 454, 455, 456, 545.
Seebeck 184, 186, 192, 194, 195, 209.
Seed 122.
Seemann, H. 415, 625.
Sekera, F. 56, 695.
Selmi 72.
Senebier 192.
Seyewetz, A. 64, 160, 161, 351, 360, 369, 370, 413, 438, 443, 444, 446, 452, 459, 465, 466, 483, 678, 687, 690, 723, 724.
Shadbold 496.
Sheppard, S. E. 9, 10, 13, 16, 19, 24, 29, 30, 31, 34, 41, 44, 61, 63, 65, 72, 92, 93, 105, 109, 114, 125, 213, 214, 222, 223, 230, 243, 265, 266, 267, 268, 273, 290, 312, 314, 334, 338, 343, 346, 361, 368, 369, 378, 379, 383, 423, 427, 428, 432, 433, 434, 452, 470, 471, 472, 475, 476, 481, 483, 486, 488, 510, 534, 535, 536, 537, 539, 555, 560, 627, 635, 650, 651, 663, 675, 677, 700, 735, 736, 745, 746, 747, 748, 750, 765, 771.
Sichling, K. 169.
Siedentopf, H. 81, 197, 364.
Silberstein 245, 756.
Simpson 186.
Slade, R. E. 18, 121, 746.
Smith, J. H. 183.
Smith, J. D. Main 638.
Sommerfeld, A. 660, 675, 677.
Spangenberg 746.
Spencer 584.
Spilimbergo 466.
Spring 439.
Srna 455.
Stammreich, H. 687.
Stas 4, 91, 94.
Steigmann, A. 23, 40, 49, 58, 62, 63, 64, 214, 252, 377, 470, 486, 719, 725, 726, 732.
Steiner, H. 36.
Steiner, W. 664, 667, 668, 669, 671, 673, 677.
Stenger, E. 48, 67, 88, 129, 361, 362, 594, 602, 604, 606, 623, 607, 610, 612, 615, 626, 630, 687, 719.
Stern, O. 663, 677.
Sterry 36, 132, 133, 141, 145, 203, 601.
Stevenson, E. F. 510.
Stintzing, H. 469.
Stock 244, 278.
Stoeß, W. 471.
Stoke 770.
Stoltze 444, 466.
Stoner, E. 638, 640.
Storr, B. V. 8.
Strauß, Ph. 452.
Strecker, W. 430.
Streuber 246.
Svedberg, The 12, 20, 41, 281, 282, 292 bis 306, 311, 388, 425, 534, 746, 771.
Sweet, S. S. 452, 472.
Szczepanik 502.

T.

Talbot 556.
Tammann, G. 49, 54, 555.
Tappen, H. 118, 594.
Terenin 710.
Thiel, A. 555, 556, 763, 765.
Thiele, L. 469, 470.
Thomson, J. J. 638, 641.
Thum, J. K. 89.
Tiebackx, F. W. 96.
Tommasi 82.
Torchon, P. 626.
Tormin 411.
Toropoff, T. 354.
Toth 426.
Toy 245, 311, 534, 746.
Traub 245.
Traube 457.
Traube, A. 536, 540, 541, 542, 544.
Traube, J. 544.
Traube, M. 96, 97.
Trautz, M. 340.
Trivelli, A. P. H. 9, 10, 13, 19, 24, 34, 44, 61, 72, 92, 93, 105, 114, 159, 214, 222, 223, 243, 265, 266, 267, 268, 273, 311, 313, 314, 315, 343, 347, 383, 434, 469, 472, 481, 534, 535, 537, 539, 556, 560, 623, 627, 630, 635, 651, 663, 675, 677, 735, 745, 746, 750, 763, 764.
Tugmann, O. 108.
Tutton, A. E. H. 760.

U.

Udny Yule 747, 748.
Unna, P. G. 506.
Uschkoff 238.
Uven, van 757, 759.

V.

Valenta, E. 2, 3, 85, 141, 157, 188, 189, 190, 509, 523, 564, 624.
Valeton 743, 745.
Vegard, L. 309.
Vegesack, A. von 499, 500.
Veress, F. 194.
Vidal 217, 397, 600.
Villani 465.
Villard, M. P. 198, 238, 286, 316, 320, 321, 322, 327, 328, 329, 607, 610, 611, 614, 709.
Vogel, A. 101.
Vogel, E. 448, 455.
Vogel, H. W. 109, 190, 196, 286, 316, 355, 370, 371, 374, 421, 422, 429, 430, 448, 463, 464, 484,

SLUB Wir führen Wissen.
gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG

504, 513, 517, 522, 523, 553, 619, 664, 680.
Vogler, H. 308.
Volmer, M. 368, 607, 613, 663, 677, 709, 712, 714.
Voytech, V. 606.

W.

Waidele 469.
Wall, E. J. 486.
Wallach, O. 499.
Walter, B. 608 bis 610, 612, 630.
Walter, R. 411.
Warburg, E. 663, 677.
Ward 564.
Warnerke, L. 205, 496, 500, 507.
Waterhouse, J. 195, 277, 710.
Watkins, A. 418, 419.
Weber, C. O. 500.
Weber, R. 72, 79.
Weigert, Fr. 39, 40, 41, 194, 198, 199, 246, 247, 248, 249, 295, 662, 677.
Weimarn P. P. von 47, 70, 102, 230.
Weiß, H. 2, 205, 209, 291, 426, 431, 598. 601, 623, 630.
Wendt 19.
Wentzel, Fr. 122, 125, 129, 289, 485.
Werner 215.
Westendorp & Wehner 119.
Wiedemann, E. 677.
Wiener, O. 183, 184, 186, 188, 192, 194, 195, 196, 205, 209, 231, 258.
Wightman, E. P. 10, 24, 41, 213, 222, 223, 338, 343, 346, 369, 383, 470, 472, 534, 535, 537, 539, 627, 745, 746, 747, 748, 750, 770, 771.
Wilde, Fr. 113, 517.
Wilke-Dörfurt 500.
Wilsey, R. B. 92, 308, 555, 676, 741, 760, 761, 763, 764, 765.
Wilson, C. R. T. 296.
Winkler, Fr. 81.
Winther, Chr. 308, 651, 677.
Winzer, H. 400.
Witt, O. N. 67.
Wöhler 243.
Wolf 234.
Wolff, H. 676.
Wood 349, 608, 609.
Worel 183.
Wulff, P. 275, 612, 743.
Wyckhoff, R. W. G. 760, 761, 763.

Y.

Young 145.

Z.

Zacharias 458.
Zehnder 238.
Zeiss 119.
Zenghelis, C. 348.
Zenker, W. 2, 101, 183, 184, 185, 186, 188, 189, 190, 192, 195, 196, 209, 316, 399.
Ziegler 457.
Zsigmondy, R. 1, 6, 22, 28, 34, 90, 93, 169, 170, 174, 177, 206, 296, 357, 363, 364, 365, 445, 446, 471, 498, 500, 509, 512, 682.

SLUB Dresden

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft

SLUB DRESDEN
3 0453536

SLUB
Wir führen Wissen.
gefördert von der
Deutschen Forschungsgemeinschaft
DFG